6П7.56

П 30

УДК 668.395 : 66.018.4

П30 **Петрова А. П.**

Термостойкие клеи. М., «Химия», 1977.
200 с., 57 рис., 80 табл., список литературы 360 ссылок.

В книге подробно рассмотрены различные классы термостойких клеев — эпоксидные и фенолоформальдегидные, элементоорганические и неорганические (фосфатные, керамические, металлические), клеи на основе ароматических полимеров, содержащих гетероциклы. Отдельная глава посвящена токопроводящим клеям. Описаны многочисленные области применения термостойких клеев — автомобильная и авиационная промышленность, приборостроение и тензометрия, металлургическая промышленность и др.

Книга предназначена для специалистов, занимающихся получением и применением клеящих материалов.

П $\frac{31410\text{-}062}{050(01)\text{-}77}$ 62-77 6П7.56

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы в связи с бурным развитием авиационной промышленности и ракетной техники все более остро ставится вопрос о создании термостойких материалов, в том числе и клеев. О том, насколько они необходимы, можно судить хотя бы по такому примеру: крепление теплозащиты в некоторых узлах ракет вообще немыслимо без применения клеев, а условия, в которых работают клеи в этих узлах, весьма жесткие — температура эксплуатации может достигать 2000—3000 °С. Кроме того, в настоящее время требования по созданию термостойких клеев выдвигают не только ракетная и авиационная промышленность, но и такие отрасли, которые ранее обходились вообще без клеев. В этой связи следует упомянуть проблему создания электротермического оборудования, работающего при температурах выше 600 °С, которое весьма целесообразно изготовлять с применением клеев (достигается существенное снижение трудоемкости, а также повышение срока службы). Конструирование нового режущего, сверлильного и другого инструмента, работающего на высоких скоростях, потребовало создания новых твердых материалов, а некоторые из этих материалов могут быть соединены только с помощью клеев, поскольку не поддаются сварке. Этими примерами, конечно, не исчерпываются все те области, в которых требуются термостойкие клеи.

Естественно, что наличие большого ассортимента изделий, изготовление которых невозможно без применения термостойких клеев, требует создания разнообразных термостойких клеев с широкой гаммой свойств. Очень часто наряду с термостойкостью эти материалы должны обладать способностью отверждаться при невысоких температурах и давлениях, не выделять в процессе отверждения летучих продуктов и иметь высокие физико-механические характеристики. До недавнего времени совокупность перечисленных свойств удавалось обеспечить только для некоторых нетермостойких клеев.

Что же означает термин «термостойкие клеи»? Понятие «термостойкий клей» является весьма относительным и может интерпретироваться по-разному в зависимости от того, кто и для какой цели его применяет. В данной книге к термостойким отнесены клеи:

способные весьма длительно (до 30 000 ч) работать при температурах 150 °С и выше; к ним следует отнести фенолокаучуковые и эпоксидные;

способные выдерживать воздействие температур 200—400 °С в течение до 2000 ч и более; к ним относятся полиароматические и элементоорганические;

выдерживающие воздействие температур до 600 °С в течение сотен часов (карборансодержащие);

работающие при температурах до 2000 °С и выше минуты (неорганические).

До недавнего времени термостойкие клеи получали главным образом на основе элементоорганических соединений, а для длительной работы при температурах до 150 °С использовали композиции на основе немодифицированных и модифицированных фенольных смол. В 50-х годах в США начались расширенные исследования по созданию новых термостойких конструкционных клеев. В результате этих исследований было установлено, что возможно создание клеящих органических термостойких полимеров, в которых связь углерод — углерод стабилизирована за счет введения в основную полимерную цепь ароматических звеньев [8]. Эти исследования увенчались созданием в 1962 г. первых полибензимидазольных клеев, способных выдерживать кратковременное воздействие температур до 540 °С. Положительные результаты, достигнутые при работе с полибензимидазолами, дали толчок исследованиям по созданию и других ароматических и гетероциклических полимеров и клеев на их основе. В результате созданы клеи на основе полиимидов, полибензтиазолов, полихиноксалинов, полибензоксазолов, политриазолов и лестничных полимеров.

В 60-х годах в литературе появились сообщения о создании нового класса соединений — карборансодержащих мономеров и полимеров. Карбораны представляют собой особый класс борорганических соединений общей формулы $B_nC_2H_{n+2}$, которые стабилизированы благодаря делокализации валентных электронов и проявляют свойства, характерные для ароматических систем. Некоторые карборансодержащие полимеры способны выдерживать чрезвычайно жесткие условия, в которых обычные органические и неорганические полимеры почти полностью деструктируются. В настоящее время известны карборансодержащие фенольные, эпоксидные, кремнийорганические и другие полимеры и клеи на их основе [9].

Особое место среди термостойких клеев занимают неорганические клеи-цементы. Эти материалы не являются конструкционными и не могут выдержать в соединении больших нагрузок. Однако они способны работать при температурах 1000 °С и выше. В ряду неорганических клеев-цементов особо следует упомянуть фосфатные составы, которые отличаются простотой технологии применения и являются одними из самых дешевых клеящих материалов, что для многих отраслей промышленности немаловажный фактор.

Нельзя не упомянуть также и керамические клеи, которые способны обеспечивать прочность клеевых соединений до 14 МПа при 815 °С.

Важную роль в технике начинают играть твердеющие металлические клеи, в том числе галлиевые пасты. Эти пасты используют для соединения при комнатной температуре или незначительном нагревании различных металлических и неметаллических материалов. Выполненные с помощью галлиевых паст соединения способны выдерживать воздействие температур до 800 °С и глубокий вакуум.

В данной книге читатель сможет найти подробное описание различных термостойких клеев и полимеров, на основе которых их получают, а также областей их применения. Все же общие вопросы, касающиеся теорий адгезии и адгезионной прочности, способов обработки поверхности и технологии склеивания, методов испытаний клеевых соединений и т. д., рассмотрены в ряде монографий [1—7]. Остановимся кратко на вопросах, имеющих отношение именно к термостойким клеям, специфических для них.

При использовании термостойких клеев необходимо помнить о существенном недостатке большинства из них — недостаточной эластичности, в связи с чем особенно остро встают вопросы правильного конструирования соединений, в которых эти клеи применяют. Только клеи на основе некоторых кремнийорганических продуктов позволяют получать клеевые соединения, характеризующиеся одновременно высокой термостойкостью и эластичностью.

Клей, и особенно термостойкий, должен обеспечить не только высокую прочность клеевого соединения в исходном состоянии, но и сохранение прочностных показателей в процессе работы при повышенных температурах, т. е. стойкость соединения к термической и термоокислительной деструкции. Повысить стойкость клеевого соединения к старению и деструкции можно за счет введения в клеевые системы термостабилизаторов [10, с. 4]. Необходимо отметить, что термическая деструкция протекает с меньшей скоростью, чем окислительная, поэтому важнее всего ввести в полимер стабилизатор, предотвращающий окислительную деструкцию. Это соединение должно обладать при повышенной температуре высокой активностью и взаимодействовать с кислородом с образованием инертного продукта [11]. Ввести в полимер такой высокоактивный стабилизатор практически невозможно, но он может образоваться непосредственно в полимере в результате распада или превращения относительно инертного соединения, заранее введенного в полимер.

В качестве стабилизаторов, ингибирующих как термическую, так и окислительную деструкцию термостойких полимеров, применяются мелкодисперсные порошки металлов (Fe, Cu, Cr и др.) [10].

Так, мелкодисперсное железо (не покрытое окисной пленкой), введенное в полисилоксаны, не только реагирует с кислородом с образованием Fe_2O_3, но и взаимодействует с радикалами типа — $SiR_2O\cdot$ с образованием прочной связи $\geq Si—O—Fe—$. В качестве стабилизаторов кремнийорганических полимеров и олигомеров нашли применение этилендиаминбисацетилацетонат и фталоцианин меди, полиимидных и полибензимидазольных — As_2O_3, тиоарсенат и сульфид мышьяка, трехокись сурьмы [8, с. 48].

Прекрасными стабилизаторами термостойких клеев могут быть полисопряженные системы (ПСС) [12]. Они не только предотвращают деструкцию, но и оказывают влияние на адгезионные свойства. Так, введение всего 0,08% (масс.) ПСС в полиэфирамидный лак повысило сопротивление отслаиванию пленки из этого лака к алюминиевой фольге примерно в 1,5 раза [16].

На термостойкость клеевого соединения большое влияние оказывает природа субстрата. Эпоксидные и фенольные клеи, например, разрушаются при повышенных температурах медленнее при контакте со стеклом или алюминием, чем с медью, никелем, магнием, цинком и большинством сплавов железа и нержавеющими сталями. Далее, двухвалентные металлы (Zn, Cu, Fe, Ni, Mg и т. д.) окисляются легче, чем Al, Si, Fe^{3+}. Именно поэтому в качестве наполнителей термостойких клеев рекомендуется применять порошкообразный алюминий, окись алюминия и SiO_2 [8, с. 6].

Поверхность любого металла покрыта окисной пленкой, имеющей, как правило, кристаллическую структуру с различной степенью гидратации. Кроме того, на поверхности большинства металлов находится физически и химически адсорбированная вода и различные загрязнения, включающие неорганические соли и органические примеси. И окислы, и неорганические соли, как правило, гигроскопичны, что обусловливает образование на поверхности мономолекулярных слоев воды (даже если соли присутствуют на поверхности только в виде следов — 10^{-7} г/см^2). Даже после обработки поверхностей металлов при высокой температуре в высоком вакууме они остаются гидратированными и сохраняют гидроксильные группы, которые легко адсорбируют и удерживают с помощью водородных связей молекулы воды [13, с. 180]. Кроме того, при взаимодействии имеющихся на поверхности следов неорганических солей с водой могут образоваться щелочные растворы, которые вызывают коррозию металла.

Из всего сказанного выше ясно, что образующиеся на поверхности металла окислы и примеси солей должны сильно влиять на адгезию и термостойкость клеевых соединений [14]. Поэтому большое значение имеет правильный выбор метода обработки склеиваемых поверхностей. В ряде случаев подвергнутая обработке поверхность может быть когезионно ослаблена или, что более важно, непосредственно после обработки может активно взаимодействовать с водой, что влечет за собой появление следов коррозии и образование клеевого соединения с пониженной водостойкостью. Так что правильный выбор метода подготовки поверхности имеет решающее значение.

Твердая поверхность влияет на структуру и свойства клеевой пленки. Характер этого влияния весьма разнообразен. Во-первых, может наблюдаться ориентирующее действие твердой поверхности [45], которое простирается на значительные расстояния [16]. Кроме того, известно, что многие металлы катализируют или ингибируют процесс отверждения клеевых композиций и изменяют прочность клеевых соединений. Такой эффект можно объяснить частичным растворением металлов или их окислов в полимере в процессе образования клеевого соединения [17].

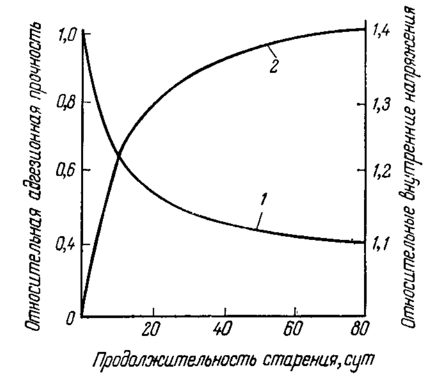


Рис. 1. Зависимость относительной адгезионной прочности (*1*) и относительных внутренних напряжений (*2*) от продолжительности старения при 160 °С образцов с полиэфирным покрытием.

Важным фактором, оказывающим влияние на адгезионную прочность, являются внутренние напряжения [18]. Данные об изменении адгезионной прочности и внутренних напряжений в процессе старения образцов с полиэфирным покрытием приведены на рис. 1. На прочность клеевых соединений, выполненных термостойкими клеями, внутренние напряжения оказывают наибольшее влияние, поскольку, как уже было сказано, при отверждении термостойких клеев образуются хрупкие соединения. Отверждение, как правило, происходит при повышенных температурах, и после охлаждения в клеевом соединении возникают внутренние напряжения, обусловленные различием в термических коэффициентах линейного расширения адгезива и субстрата и объемными усадками. Внутренние напряжения могут вызвать адгезионное разрушение клеевого соединения даже при достаточно хорошем контакте адгезива и субстрата. Межфазная поверхность из-за концентрации внутренних напряжений является во многих случаях ослабленной и при отсутствии достаточно прочных молекулярных связей адгезив — субстрат служит зоной распространения магистральной трещины [19].

Клеевое соединение подвержено также воздействию так называемых касательных внутренних напряжений, причем эти

напряжения действуют только у краев и отсутствуют в остальных местах соединения. Чем выше отношение периметра клеевого соединения к площади контакта, тем значительнее роль краевого эффекта, вызванного концентрацией напряжний [15]. Данные по влиянию площади контакта на прочность клеевых соединений приведены ниже:

	Разрушающее напряжение при равномерном отрыве, МПа площадь склеивания $5\cdot10^{-5}$ м^2	10^{-4} м^2
Клей на основе полидиметилсилоксана	2	25,3
Клей на основе полидиметилсилоксана, наполненный окисью хрома	11	35,3
Эпоксидно-полиэфирный клей	24,4	27,2

Несмотря на то что касательные внутренние напряжения действуют только по периметру клеевого соединения, они весьма опасны, поскольку при появлении расслоения у края соединения

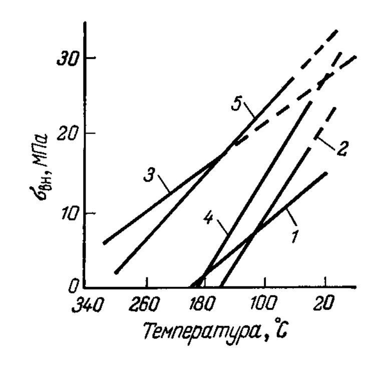


Рис. 2. Зависимость внутренних напряжений в отвержденных смолах от температуры:
1—К-4; *2*—ФН; *3*—ПБИ-1; *4*—Резол 300; *5*—СП-6.

волна касательных напряжений начинает перемещаться вместе с устьем трещины, способствуя ее распространению [20, с. 74]. Кроме того, если под действием внутренних напряжений или внешнего воздействия и внутренних напряжений в каком-то участке клеевой пленки появится трещина, то у ее краев возникнут касательные напряжения, способствующие ее разрастанию и расслаиванию клеевого шва.

Консольным методом [20, с. 25] были определены внутренние напряжения в кремнийорганических (К-4, К-9, К-81, К-10 и К-101), полиимидных (СП-6), полибензимидазольных (ПБИ-1) и фенолоформальдегидных (ФН и Резол 300) полимерах. Для всех исследованных полностью отвержденных полимеров при температурах ниже температуры стеклования наблюдается прямолинейная зависимость внутренних напряжений от температуры [21]. Данные по изменению внутренних напряжений в различных системах в зависимости от температуры приведены на рис. 2. Следует отметить, что внутренние напряжения, возникающие в отвержденных кремнийорганических клеях, в несколько раз выше, чем в эпоксидных [22]. Ниже приведены значения внутренних напряжений, измеренных консольным методом, для ряда полиорганосилоксанов: полиметилсилоксана (ПМС), полиметилфенилсилоксана с низким (ПМФС-1) и высоким (ПМФС-2) содержанием фенильных радикалов и полифенилсилоксана (ПФС):

	$\sigma_{вн}$, МПа		$\sigma_{вн}$, МПа
ПМС	16,9	ПМФС-2	19,7
ПМФС-1	18,7	ПФМ	20,8

Внутренние напряжения зависят не только от природы основы клея, но также от режима отверждения и наличия в клеевой композиции катализатора отверждения [24, 26] (табл. 1).

Поскольку практически все термостойкие клеи отверждаются при повышенных температурах, а потом клеевые соединения охлаждаются, интересно знать, как изменяются внутренние напряжения в процессе охлаждения. Растворы полиметилфенилсилоксана и полифенилсилоксана в органических растворителях наносили на металлическую фольгу, отверждали при 200 °С в течение 2 ч и измеряли внутренние напряжения, начиная с 200 °С (непосредственно после отверждения) и до момента охлаждения до комнатной температуры. Результаты испытаний приведены на рис. 3. При охлаждении полифенилсилоксана от 200 до 80 °С происходит растрескивание полимера, что влечет за собой резкое уменьшение внутренних напряжений при дальнейшем его охлаждении [25].

Внутренние напряжения зависят также от природы применяемого растворителя. Так, использование более высококипящего растворителя (смесь этилцеллозольва, ксилола и ацетона) вместо этанола снижает внутренние напряжения в клеевых соединениях на различных кремнийорганических клеях в 1,3—1,6 раза.

Таблица 1. **Влияние катализатора и режима отверждения на внутренние напряжения, возникающие в кремнийорганических полимерах**

Полимер	Система без катализатора		Система с катализатором
	режим отверждения	$\sigma_{вн}$, МПа	$\sigma_{вн}$, МПа
ПМС-1	200 °С, 24 ч	15,5	15,9
ПМС-2	200 °С, 10 ч	20,0	22,1
ПМФС-1	Ступенчатый, от 120 до 350 °С	25,1	18,2
ПМФС-2	То же	30,5	19,1
ПФС	»	32,0	20,6

Поскольку все полимеры и большинство наполнителей, применяющихся для получения клеев, имеют низкую теплопроводность, отверждение и последующее охлаждение сопровождаются возникновением в клеевом соединении больших температурных градиентов. Температурные градиенты еще в большей степени возрастают, если отверждение сопровождается экзотермическим эффектом, что влечет за собой появление необратимых деформаций и как следствие этого — остаточных напряжений [27, с. 46].

Величина внутренних напряжений и их релаксация зависят также от типа наполнителя и степени наполнения системы. В большинстве случаев введение наполнителей приводит к росту внутренних напряжений, но в то же время они снижают термический

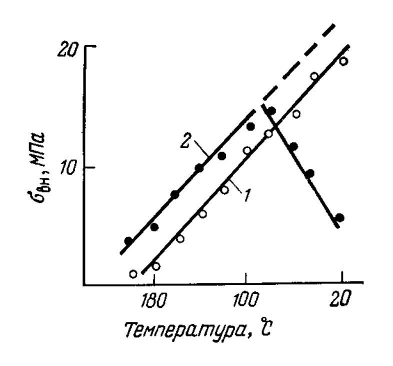


Рис. 3. Зависимость внутренних напряжений от температуры в отвержденных полиметилфенилсилоксане (*а*) и в полифенилсилоксане (*б*).

коэффициент линейного расширения клеев, что способствует снижению внутренних напряжений. Поэтому зависимость внутренних напряжений от типа и количества наполнителя является весьма сложной. Однако в ряде случаев, правильно подбирая наполнитель, можно добиться снижения внутренних напряжений [28]. При этом необходимо, чтобы наполнитель был равномерно распределен в клеевой композиции, чтобы не возникали дефекты, связанные с гетерофазностью системы [29].

Снижению внутренних напряжений способствует также введение в клеи пластификаторов и флексибилизаторов.

Еще одной причиной разрушения клеевых соединений может быть проникновение воды в зону контакта клея и субстрата [30], причем разрушение происходит тем легче, чем больше внутренние напряжения в соединении [31]. Наибольшей водостойкостью характеризуются элементоорганические клеи, наименьшей — эпоксидные. Значительно различаются по водостойкости клеевые соединения на полиэфирных и фенолоформальдегидных клеях [32].

На водостойкость клеевых соединений влияют дефекты, образующиеся в клеевом шве в процессе его формирования (чем больше в слое клея капилляров и пор, тем менее он водостоек), а также масштабный фактор (чем выше соотношение площади склеивания и периметра, тем больше водостойкость) [33]. Естественно, что наибольшее влияние на прочность клеевых соединений оказывает одновременное воздействие воды и температуры, а также воды и нагрузки. Наличие в клеевом соединении водородных связей, спиртовых и фенольных групп снижает их стойкость к воздействию воды, поскольку эти связи и группы легко разрушаются при действии воды в результате гидролиза.

В ряде случаев увеличению водостойкости способствует повышение температуры и давления в процессе отверждения [32], а также правильная подготовка склеиваемых поверхностей [34].

Одним из наиболее эффективных способов обработки поверхности является нанесение на нее аппретов или праймеров. К ним относятся вещества, имеющие функциональные группы двух типов, одни из которых могут взаимодействовать с клеем, другие — с субстратом. Аппреты в виде сильноразбавленных растворов (до 1%) наносят на склеиваемые поверхности, затем удаляют растворитель и склеивают [31, 35]. Применение аппретов позволяет улучшить не только водостойкость клеевых соединений, но и их термостойкость. Так, клеевые соединения нержавеющей стали Х18Н9Т и титанового сплава, обработанных аппретами на полиимидном клее, могут работать при 300 °С в течение 1000 ч [36].

С помощью аппретов и праймеров можно повысить адгезию некоторых термостойких клеев к субстратам. Например, без них невозможно применять в качестве клеев некоторые силиконовые каучуки (RTV-силиконы). При обработке склеиваемых поверхностей праймерами разрушающее напряжение при сдвиге на таких клеях составляет 3—5 МПа, характер разрушения — полностью когезионный [35].

Адгезию инертных неметаллических материалов можно повысить, прививая к их поверхности функциональные группы, такие как $-\underset{O}{\underbrace{CH-CH_2}}$, $-H_2PO_4$, $-NH_2C_2H_4OH$, $-NO_3$ [37]. После такой обработки полиэтилен, например, хорошо склеивается с металлами эпоксидным клеем, причем прочность склеивания зависит от содержания функциональных групп.

Для повышения адгезии резин на их поверхность также прививают реакционноспособные группы или они образуются в результате различных полимераналогичных превращений в макромолекулах эластомеров [38].

Адгезионные свойства резин улучшаются и при введении в их состав небольших количеств серы или сернистых соединений железа, меди, никеля и некоторых других металлов, а также органических солей поливалентных металлов, например нафтената кобальта и т. д. [39].

В качестве продуктов, улучшающих адгезию различных материалов, могут применяться силилперекиси [40], термический распад которых (при 130—185 °С в течение 3—10 мин) по

радикальному механизму способствует образованию более прочных связей между адгезивом и субстратом.

Универсальным способом повышения адгезионной прочности является модификация склеиваемых поверхностей некоторыми стабильными органическими радикалами (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил, 1,1-дифенил-2-пикрилгидразил, перхлортрифенил и др.) [41]. Эти соединения наносят на склеиваемые поверхности в виде 20%-ных растворов, сушат на воздухе в течение 1,5—2,0 ч при 30—40 °С, после чего наносят клей. Обработка склеиваемых поверхностей стабильными органическими радикалами приводит к повышению прочности клеевых соединений поливинилхлорида на 50—115%, капролона не менее чем в 4 раза (с дюралюмином в 2,0—2,5 раза, со сталью — на 15—65%), стеклотекстолитов — на 15—60%.

Направленно изменять адгезионные свойства можно не только за счет модифицирования поверхностей, но и введением некоторых добавок непосредственно в клеи. Например, добавление в некоторые клеи кремнийорганических соединений (не более 1%) приводит к повышению прочности на 50—100%. Для этих целей применяют следующие соединения:

$CH_2{=}CHSi(OCH_2OCH_3)_3$	Винилтри(β-метоксиэтокси)силан (А-172)
$CH_2{=}C(CH_3){-}C(O){-}O(CH_2)_3{-}Si(OCH_3)_3$	γ-Метакрилоксипропилтриметоксисилан (А-174)
$H_2N(CH_2)_3Si(OCH_2CH_3)_3$	γ-Аминопропилтриэтоксисилан (А-1100)
$H_2N(CH_2)_2{-}NH{-}(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$	N-β-(Аминоэтил)-γ-аминопропилтриметоксисилан (А-1120)
$CH_2{=}CHSi(OCH_2CH_3)_3$	Винилтриэтоксисилан (А-151)
O<(цикло-C_6H_9)—$CH_2{-}CH_2Si(OMe)_3$	β-(3,4-Эпоксициклогексил)этилтриметоксисилан (А-186)
$CH_2{-}CH{-}CH_2O(CH_2)_3Si(OMe)_3$ (эпоксид, \O/)	γ-Глицидоксипропилтриметоксисилан (А-187)
$HS(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$	γ-Меркаптопропилтриметоксисилан (А-189)

Эти вещества используют для повышения адгезии эпоксидных, фенолокаучуковых, полисульфоновых и других клеев [42].

Введением в состав эпоксидных клеев 5% кремнийорганических смол удается существенно повысить их водостойкость. Такого же эффекта удается добиться, применяя в качестве основы клеев эпоксидные смолы, модифицированные в процессе синтеза кремнийорганическими соединениями [43, с. 96]. Адгезия эпоксидных смол повышается также при введении в их состав 2—5% полиметилсилазанов, в основной цепи которых чередуются атомы кремния и аминогруппы [44].

Для повышения адгезии фенолоформальдегидных резольных и новолачных смол их модифицируют 1,1-дихлор- и 1,1,2-трихлор-3-глицидоксипропеном в процессе синтеза. Термостойкость клеев на основе таких смол достигает 300 °С [45].

Выше были приведены только некоторые примеры направленного изменения адгезии, прочности и термостойкости клеевых соединений. Естественно, что по мере синтеза новых полимеров и новых модифицирующих соединений будет расширяться не только ассортимент термостойких клеев, но и возможности варьирования составов клеевых композиций с целью обеспечения оптимальных значений прочности и термостойкости клеевых соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Берлин А. А., Басин В. Е.* Основы адгезии полимеров. М., «Химия», 1969. 320 с.
2. *Кардашов Д. А.* Синтетические клеи. Изд. 2-е. М., «Химия», 1968. 592 с.
3. *Воюцкий С. С., Вакула В. Л.*, «Успехи химии», 1959, т. 28, № 6, с. 701—740.
4. *Москвитин Н. И.* Физико-химические основы процессов склеивания и прилипания. М., «Лесная промышленность», 1974. 192 с.
5. *Липатов Ю. С., Сергеева Л. М.* Адсорбция полимеров. Киев, «Наукова думка», 1972. 196 с.
6. Энциклопедия полимеров. М., «Советская энциклопедия», 1972, т. 1, с. 27.
7. *Дерягин Б. В., Кротова Н. А., Смилга В. П.* Адгезия твердых тел. М., «Наука», 1973. 220 с.
8. Treatise on Adhesion and Adhesives. Ed. by R. L. Patrick. V. 3. N. Y., Marcel Dekker, Inc., 1973. 240 p.
9. *Валецкий П. М.* и др., ДАН СССР, 1976, т. 27, № 7, с. 603—606.
10. *Гладышев Г. П.* Пути стабилизации термостойких полимеров. Препринт. М., ИХФ АН СССР, 1972. 42 с.
11. *Гладышев Г. П.*, ДАН СССР, 1974, т. 216, № 3, с. 585—587.
12. *Басин В. Е.* и др., Пласт. массы, 1976, № 3, с. 31—32.
13. *Kaelble D. H.* Physical Chemistry of Adhesion. N. Y., Wiley-Interscience, 1971. 507 p.
14. *Bascom W. D., Patrick R. L.*, Adhes. Age, 1974, v. 17, № 10, p. 25—32.
15. *Шмурак И. Л.* В кн.: Адгезия полимеров и адгезионные соединения в машиностроении. Ч. 1. М., НТО «Машпром», 1976, с. 44—49.
16. *Басин В. Е., Берлин А. А.* В кн.: Новые клеи и технология склеивания. М., МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1973, с. 7—12.
17. *Егоренков Н. И., Белый В. А., Плескачевский Ю. М.* В кн.: Клеи и соединения на их основе. Ч. 1. М., МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1970, с. 58—60.
18. *Басин В. Е., Артемова Г. И., Хомякова Е. А.* В кн.: Новые клеи и технология склеивания. М., МДНТП им. Ф Э. Дзержинского, 1976, с. 13—18.
19. *Басин В. Е., Берлин А. А.*, Механ. полимер., 1972, № 2, с. 295—300.
20. *Санжаровский А. Т.* Методы определения механических и адгезионных свойств полимерных покрытий. М., «Наука», 1974. 115 с.
21. *Артамонова Р. В., Виноградова Л. М., Королев А. Я.* и др. В кн.: Современные клеи и склеивание пластмасс и металлов. Ч. 2. Л., ЛДНТП, 1971, с. 3—7.
22. *Виноградова Л. М.* и др., Механ. полимер., 1974, № 2, с. 270—276.
23. *Артамонова Р. В.* и др., Пласт. массы, 1971, № 8, с. 69—70.
24. *Артамонова Р. В.* и др., ДАН СССР, 1972, т. 202, № 6, с. 1300—1303.
25. *Артамонова Р. В., Жердев Ю. В., Виноградова Л. М.* См. ссылку 17, с. 46—48.
26. *Шрейнер С. А., Зубов П. И., Волкова Т. А.* Адгезия полимеров. М., изд-во АН СССР, 1963, с. 28—30.
27. Пластики конструкционного назначения. Под ред. Е. Б. Тростянской. М., «Химия», 1974. 304 с.

28. *Schneberger G. L.*, Adhes. Age, 1974, v. 17, № 4, p. 17—23.
29. *Тростянская Е. Б., Новиков В. У.*, Пласт. массы, 1966, № 7, с. 39—42.
30. *Cotter J. L., HocKney M. G. D.*, Int. Metallurg. Rev., 1974, v. 19, № 9, p. 103—115.
31. *Lollis N. J. de*, Adhes. Age, 1969, v. 12, № 1, p. 25—29.
32. *Brockmann W.* In: 21st National SAMPE Symposium and Exhibition. Los Angeles, v. 21. 1976, p. 383—397.
33. *Фрейдин А. С., Гурман И. М.* В кн.: Адгезия и прочность адгезионных соединений. Ч. I. М., МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1968, с. 75—81.
34. *Minford J. D.*, Adhes. Age, 1974, v. 17, № 7, p. 24—29.
35. *Lollis N. J. de*, Adhes. Age, 1968, v. 11, № 12, p. 21—25.
36. *Королев А. Я.* См. ссылку 16, с. 13—17.
37. *Кабанов В. А., Спицын В. И.*, ДАН СССР, 1973, т. 210, № 3, с. 650—652.
38. *Орлов В. А., Притыкин Л. М.* См. ссылку 16, с. 18—23.
39. *Медведева А. М., Гинзбург Л. В., Польсман Г. С.*, «Каучук и резина», 1970, № 3, с. 23—26.
40. *Fan Y. L., Shaw R. G.*, Mod. Plast, 1970, v. 47, № 5, p. 104—110.
41. *Притыкин Л. М., Врановский М. Г.* См. ссылку 15, с. 55—64.
42. *Polniaszek M. C., Schaufelberger R. H.*, Adhes. Age, 1968, v. 11, № 7, p. 25—27.
43. *Фрейдин А. С.* Прочность и долговечность клеевых соединений. М., «Химия», 1971. 296 с.
44. *Слинков Э. Н.* В кн.: Состояние и перспективы производства и применения эпоксидных смол и материалов на их основе. Ч. 2. Л., ЛДНТП, 1969, с. 29—30.
45. *Мамедьяров М. А.* и др., Пласт. массы, 1974, № 4, с. 14—16.

Глава 1

Эпоксидные клеи

Эпоксидные клеи занимают особое место среди клеящих материалов благодаря таким ценным свойствам, как высокая адгезия ко многим материалам, широкий интервал рабочих температур, стойкость ко многим агрессивным средам и др. Кроме того, некоторые эпоксидные клеи можно отверждать при комнатной температуре, а склеивать ими — при невысоких давлениях. Ассортимент эпоксидных клеев весьма широк, однако большинство из них способно работать при температурах, не превышающих 150 °С. В последнее время получены новые термостойкие эпоксидные смолы и отвердители, применение которых обеспечивает создание клеев с рабочей температурой до 300 °С и выше. Термостойкие клеи можно получать также на основе обычных эпоксидных смол, модифицированных некоторыми термостойкими полимерами, в частности кремнийорганическими, фенольными, а также сравнительно недавно разработанными карборансодержащими продуктами.

В результате целенаправленного изменения состава и свойств эпоксидных смол (создание смол с более высоким содержанием эпоксигрупп, применение циклоалифатических эпоксидов и т. д.) и синтезу смол, модифицированных другими полимерами (феноло-эпоксидных и др.), получены клеи с температурой эксплуатации от —260 до 300 °С. Для большинства эпоксифенольных смол интервал рабочих температур составляет от —200 до 300 °С [1], а некоторые эпоксидно-фенольные клеи сохраняют половину исходной прочности при 345 °С [2]. Рассмотрим основные компоненты термостойких эпоксидных клеев и некоторые клеи.

ТЕРМОСТОЙКИЕ ЭПОКСИДНЫЕ СМОЛЫ

Для получения термостойких эпоксидных смол применяют резорцин, гидрохинон, флороглюцин, фенолфталеин и другие ароматические гидроксилсодержащие соединения, а также *n,n'*-диоксидифенилметан и *n,n'*-диоксидифенилсульфон [3, с. 11]. К повышению термостойкости смол приводит введение в полимерную цепь ароматических ядер, а также атомов фтора, хлора, брома и других гетероатомов.

Термостойкие смолы удается получить при взаимодействии эпихлоргидрида с циануровой кислотой [4, с. 113], а также с фенольными смолами. Примерами отечественных смол, полученных на основе циануровой кислоты, являются ЭЦ, ЭЦ-Н, ЭЦ-К [5, с. 205].

Композиции, сочетающие хорошие технологические свойства с высокой термостойкостью, могут быть получены на основе эпоксициануровой смолы ЭЦ в сочетании с фурановым мономером ФА. Разработаны составы ЭЦФА-1, 2, 3 и 5, которые могут быть использованы в качестве основы клеев. Наполнение их порошком ситалла позволяет получить композиции с температурой размягчения выше 300 °С [65].

Весьма интересными являются циклоалифатические эпоксидные смолы, отверждающиеся ангидридами кислот. Циклоалифатические смолы характеризуются высокой термостойкостью, стойкостью к действию атмосферных факторов, высокими диэлектрическими характеристиками. Такие смолы получают прямым эпоксидированием производных циклогексена надкислотами — надуксусной, надбензойной и др. [3, с. 22]. Примеры некоторых из этих смол, выпускаемых фирмой «Union Carbide» (США), приведены ниже [8, с. 35]

EP 201

EP 269

EP 207

EP 206

К термостойким эпоксидам относится также диокись дициклопентадиена, получаемая при эпоксидировании дициклопентадиена надуксусной кислотой. Это вещество представляет собой кристаллический порошок с температурой плавления 184 °С и содержанием эпоксидных групп 48—52% [3, с. 22]. На основе диокиси дициклопентадиена получают клеевые композиции, способные длительно (до 500 ч) работать при 200 °С. Диокись эфиров дициклопентадиена с этиленгликолем, а также с диэтиленгликолем отличается от диокиси дициклопентадиена несколько меньшей теплостойкостью (соответственно 240 и 220 °С), однако клеевые соединения на их основе характеризуются большей эластичностью.

Примерами отечественных циклоалифатических смол, применяемых для создания термостойких клеев, являются: циклоацетальная смола УП-612, смолы УП-632 и УП-639, содержащие сложноэфирные группы, а также смола УП-629 [3, с. 22; 5, с. 210].

Термостойкие эпоксидные олигомеры с повышенными жесткостью и прочностью получают при введении в полимерную цепь ароматических ядер [6]. Для синтеза таких эпоксидных олигомеров используют двух- и трехатомные фенолы и *м*-фенилендиамин. Синтез проводят в две стадии: первая — высокотемпературная конденсация, в результате которой получают олигомеры с конденсированными ядрами; вторая — эпоксидирование полученных олигомеров. Олигомеры на основе резорцина (ЭПОФ-5), пирогаллола (ЭОПГ) и *м*-фенилендиамина (ЭОАФ) представляют собой высоковязкие продукты темного цвета (мол. масса 390—480), растворяющиеся в спирте, ацетоне, диметилформамиде. Содержание эпоксидных групп составляет 18—22% для ЭПОФ-5, 20—25% для ЭОПГ и 30—36% для ЭОАФ. Для отверждения этих олигомеров могут быть использованы отвердители кислотного и основного типов.

Повышения термостойкости эпоксидных смол достигают также при введении в основную цепь имидных и амидных групп [7]. В качестве амидов можно использовать моно- и диамиды (акриламид, бензамид, оксамид, диамид фталевой кислоты и др.), а в качестве имидов — пиромеллитовый диимид, диимид на основе ангидрида тримеллитовой кислоты (I) и диимид на основе диангидрида 2,2-бис(*n*-тримеллитоксифенилпропана(II)

I

II

Реакцию проводят в растворе диметилформамида при 110—150 °С. Имидо- и амидоэпоксидные олигомеры представляют собой твердые продукты от светло-желтого до коричневого цвета с температурой размягчения 55—270 °С. Они хорошо растворяются в растворителях амидного и сульфоксидного типа и несколько хуже в ацетоне и диоксане. В качестве отвердителей используют ангидриды. Теплостойкость отвержденных систем достигает 300 °С [7].

Термостойкие эпоксидные смолы получают на основе фенолов с различными заместителями, например с заместителями, содержащими кратные связи, галогензамещенных фенолов, фенолфта-

леиноформальдегидной смолы и др. Подробно эти смолы описаны в работе [3, с. 14].

В качестве компонентов термостойких клеящих составов широко применяют эпоксидированные новолачные смолы. К ним относятся отечественные смолы ЭН-6, УП-546, УП-642, УП-643, ЭТФ [5, с. 201]. К этим смолам можно отнести и смолу Эпон 103 [8, с. 35]:

$$\left[\overset{O}{CH_2\!-\!CH}\!-\!CH_2O\!-\!C_6H_4\right]_2CH\!-\!CH\left[C_6H_4\!-\!OCH_2\!-\!\overset{O}{CH\!-\!CH_2}\right]_2$$

Для получения термостойких клеев можно использовать также эпоксидные смолы на основе дифенолов, таких, как 4,4′-(2-*н*-борнилиден)дифенол (I), 4,4′-(гексагидро-4,7-метилениндан-5-илиден)-дифенол (II) и 4,4′-(декагидро-1,4,5,8-диметиленнафт-2-илиден)дифенол [9].

В табл. I.1 приведены данные о прочности клеевых соединений алюминиевого сплава Д16АТ, выполненных клеевыми композициями на основе соединений I и II и различных отвердителей, таких, как 4,4′-диамино-3,3′-диметоксидифенилметан (ДДДМ), метилэндиковый ангидрид (МЭА), триэтаноламинтитанат (ТЭАТ), низкомолекулярная полиамидная смола ПО-300. В состав клеевых композиций помимо смолы и отвердителя вводили 30 масс. ч. продукта ДЭГ-1 и 50 масс. ч. железных опилок (на 100 масс. ч. смолы).

Термостойкие клеевые композиции получают также на основе эпоксидной трифенольной смолы ЭТФ при отверждении ее *м*-фенилендиамином (МФД), триэтаноламинтитанатом и другими отвердителями. Некоторые композиции на основе этой смолы способны работать 10 000 ч при 200 °С. Потери массы композицией на основе смолы ЭТФ, отвержденной МФД, после кратковременного нагревания при 500 °С составляют не более 16% [10].

Таблица I.1. **Свойства клеевых соединений алюминиевого сплава Д16АТ, выполненных клеями на основе дифенолов**

Отвердитель	Число молей отвердителя на 1 моль смолы	Разрушающее напряжение при сдвиге МПа	
		I	II
ДДДМ	0,5	4,7	3,5
МЭА	2	25,0	20,0
ТЭАТ	1	18,5	7,5
ПО-300	150%	21,0	11,7

В качестве компонентов термостойких эпоксидных клеев используют смолы на основе фениленоксида:

$$\overset{O}{CH_2\!-\!C}(CH_3)\!-\!\left[\!-C_6H_4\!-\!O\!-\right]_n\!-\!C_6H_4\!-\!\overset{O}{C(CH_3)\!-\!CH_2}$$

где $n = 1-3$.

Теплостойкость этих смол по крайней мере на 100 °С выше, чем традиционных эпоксидных смол. Клеи на основе таких смол имеют хорошую адгезию к титановым и алюминиевым сплавам и различным сталям [11].

В качестве основы клеев с повышенной термостойкостью можно использовать диглицидиловый эфир диоксидифенилсульфона:

$$\overset{O}{CH_2\!-\!CH}\!-\!CH_2\!-\!O\!-\!C_6H_4\!-\!SO_2\!-\!C_6H_4\!-\!O\!-\!CH_2\!-\!\overset{O}{CH\!-\!CH_2}$$

Это вещество легко отверждается ангидридами. Прочность клеевых соединений на таких клеях при равномерном отрыве достигает 100 МПа [12].

Сравнительно недавно в США начались работы по синтезу сополимеров эпоксидных смол с полиуретанами — поли-2-оксазолидонов. Эти полимеры характеризуются более широким интервалом рабочих температур, чем полиуретаны и эпоксиды. Прочность клеевых соединений при сдвиге на клеях, полученных на основе таких полимеров, составляет 25, 26 и 18 МПа соответственно при температурах — 195, 24 и 120 °С [13].

Разработаны клеи на основе эпоксидных смол, в состав которых введены карборановые группы [13, 14]. Такие клеи запатентованы фирмой «Singer» (США). Основой некоторых из этих клеев является 1,2-бис(эпоксиалкил)карборан общей формулы:

$$\overset{O}{CH_2\!-\!CH}\!-\!(CH_2)_n\!-\!\underset{B_{10}H_{10}}{CH\!-\!CH}\!-\!(CH_2)_n\!-\!\overset{O}{CH\!-\!CH_2}$$

где $n = 1-4$.

Клеи отверждаются в присутствии комплексов трехфтористого бора, три(диметиламинометил)фенола, NN-диметилбензиламина или 4,4′-диаминодифенилсульфона при температуре не ниже 100 °С. Наибольшей прочностью при повышенных температурах обладают клеи, отвержденные 4,4′-диаминодифенилсульфоном. Клеи на

основе эпоксикарборановых полимеров способны выдерживать длительное воздействие температуры 315 °С и кратковременное нагревание при 535 °С. После выдержки при 260 °С в течение 2 ч клеевые соединения сохраняют 80% исходной прочности.

Синтезирована также окись 4-карборанил-бутена-1, который применяется для получения термостойких клеев и отверждается третичными аминами [13].

ЭПОКСИДНЫЕ СМОЛЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ТЕРМОСТОЙКИМИ ПОЛИМЕРАМИ

В качестве основы термостойких клеев применяют обычные эпоксидные смолы, модифицированные различными термостойкими полимерами. Модификацию проводят либо путем механического совмещения полимеров в процессе приготовления клеевых композиций, либо используют предварительно модифицированный полимер. Чаще всего для модификации применяют кремнийорганические полимеры и фенолоформальдегидные смолы (как резольные, так и новолачные).

Эпоксидные смолы, модифицированные фенолоформальдегидными полимерами

Высокое содержание ароматических ядер в эпоксидно-фенольных композициях определяет, с одной стороны, их стойкость к термоокислительной деструкции, а с другой — образование жестких

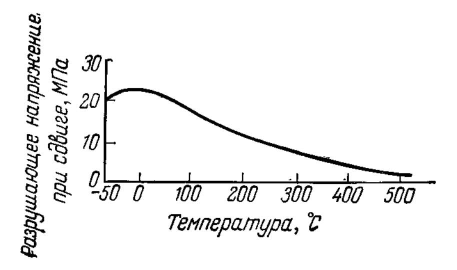


Рис. I. 1. Зависимость разрушающего напряжения при сдвиге клеевых соединений нержавеющей стали на эпоксидно-фенольном клее от температуры.

клеевых соединений. В результате модификации рабочие температуры таких клеев повышаются до 260 °С (вместо 120 °С для немодифицированных эпоксидных смол [15]). Некоторые эпоксидно-фенольные клеи способны сотни часов работать при 260 °С и кратковременно при 540 °С, причем интервал их рабочих температур достаточно широк [16]. Данные об изменении прочности клеевых соединений нержавеющей стали на эпоксидно-фенольных клеях приведены на рис. I. 1 и I. 2.

Эпоксидно-фенольные клеи выпускают, как правило, в виде армированных пленок. Их можно использовать для склеивания закрытых соединений металлов и элементов сотовой конструкции. Для отверждения требуются умеренные температуры (не выше 175 °С) и давление [13].

Отверждение клеев, в состав которых вводят фенольную и эпоксидную смолы в процессе приготовления, происходит в результате взаимодействия эпоксидных смол с фенолоформальдегидными. Установлено, что почти все гидроксильные группы фенольной смолы в присутствии основного катализатора взаимодействуют

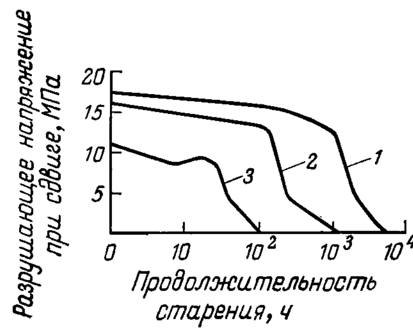


Рис. I. 2. Изменение разрушающего напряжения при сдвиге клеевых соединений нержавеющей стали на эпоксидно-фенольном клее в процессе термического старения при 150 (*1*), 200 (*2*) и 260 °С (*3*).

с эпоксидной смолой [7]. Шехтер и Винстра предложили следующий механизм реакции:

$$\text{Ar—OH} + \text{KOH} \longrightarrow \text{Ar—O}^- + \text{K}^+ + \text{H}_2\text{O}$$

$$\text{Ar—O}^- + \underset{\diagdown\,\text{O}\,\diagup}{\text{CH}_2\text{—CHR}} \longrightarrow \text{Ar—OCH}_2\underset{|\atop \text{O}^-}{\text{CH}}\text{—R}$$

$$\text{Ar—OCH}_2\underset{|\atop \text{O}^-}{\text{CHR}} + \text{Ar—OH} \longrightarrow$$

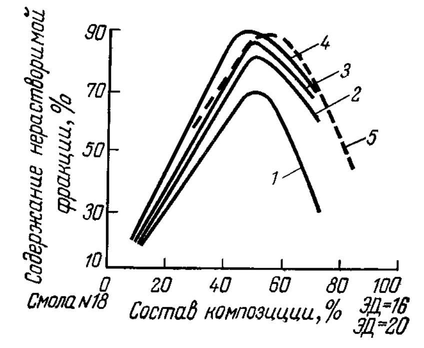
$$\longrightarrow \text{Ar—OCH}_2\underset{|\atop \text{OH}}{\text{CHR}} + \text{Ar—O}^-$$

В отсутствие основного катализатора наряду с реакцией взаимодействия фенольных гидроксилов и эпоксидной смолы происходит также гомополимеризация эпоксидов.

Широко известны эпоксидно-новолачные композиции, получаемые при совмещении эпоксидных диановых смол (например, ЭД-16 и ЭД-20) и фенолоформальдегидных смол новолачного типа (смола № 18 и Идитол) [17—19].

Продукты совмещения эпоксидных смол с новолачными (некоторые авторы называют их ЭНБС — эпоксидно-новолачные блок-сополимеры) в неотвержденном состоянии представляют собой твердые, хрупкие, плавкие термореактивные продукты, растворимые в ацетоне, бутилацетате, диоксане, спирте и др. При комнатной температуре эти смолы можно хранить 1,5—2 года. При нагревании они плавятся, а затем сшиваются и переходят в нерастворимое состояние без введения отверждающих агентов.

Эпоксидно-новолачные композиции могут содержать 59—70% эпоксидной и 30—41% новолачной смолы. Отверждение таких систем начинается при 140—150 °С, скорость взаимодействия компонентов увеличивается с повышением температуры. На рис. I.3



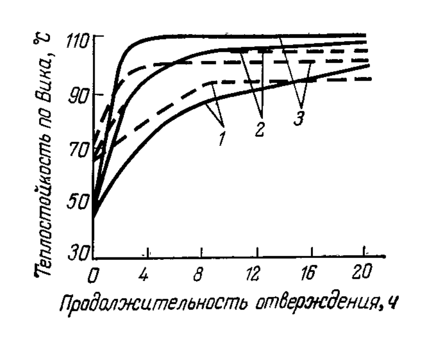


Рис. I.3. Зависимость содержания нерастворимой фракции в отвержденной смоле от соотношения эпоксидной смолы ЭД-16 и новолачной № 18 в композиции, отвержденной при 160 °С в течение 5 ч (*1*), при 160 °С в течение 10 ч (*2*), при 180 °С в течение 5 ч (*3*) и при 180 °С в течение 10 ч (*4*); *5* — композиция из смол ЭД-20 и № 18, отвержденная при 180 °С в течение 6 ч.

Рис. I.4. Зависимость термостойкости эпоксидно-новолачных композиций от продолжительности отверждения при 160 °С (*1*), 180 °С (*2*) и 200 °С (*3*); сплошные линии — композиция, содержащая 40% смолы ЭД-20, пунктирные — 40% смолы ЭД-16.

показана зависимость содержания нерастворимой фракции в отвержденной эпоксидно-новолачной смоле от соотношения эпоксидной смолы ЭД-16 и новолачной № 18. Полимер с оптимальным содержанием нерастворимых продуктов образуется при содержании смолы ЭД-16 от 40 до 60%.

Термостойкость таких эпоксидно-новолачных композиций зависит от температуры и продолжительности отверждения. Рост термостойкости прекращается через 8 ч при 180 °С и через 4 ч при 200 °С (рис. I.4).

Адгезионная прочность эпоксидно-новолачных композиций зависит от их составов. Лучшей адгезионной прочностью обладает композиция, содержащая смолу № 18 и 70% смолы ЭД-16. Замена новолачной смолы № 18 на смолу марки идитол позволяет получить при меньшем содержании смолы ЭД-16 (60% вместо 70% для композиций со смолой № 18) адгезионную прочность, сравнимую с адгезионной прочностью композиции на основе смол

ЭД-16 и № 18. Это объясняется, по-видимому, меньшим содержанием свободного фенола в смоле идитол по сравнению со смолой № 18. Данные о влиянии состава эпоксидно-новолачных композиций на их адгезионную прочность приведены на рис. I.5.

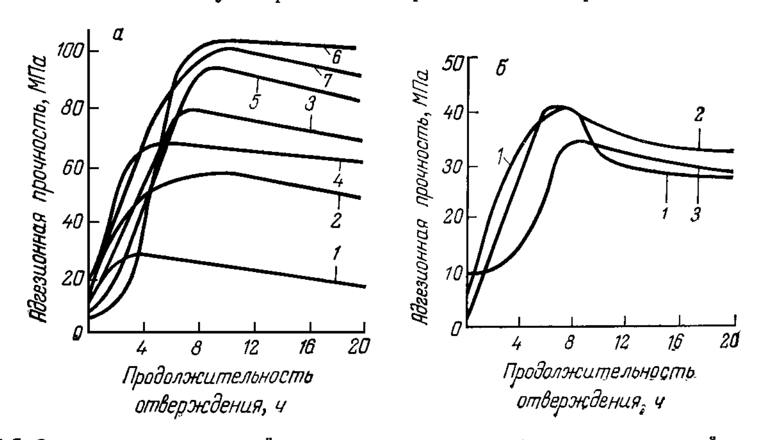


Рис. I.5. Зависимость адгезионной прочности эпоксидно-новолачных композиций от состава и продолжительности отверждения при 180 °С:

а — композиции на основе смол ЭД-16 и № 18 при содержании смолы ЭД-16 30% (*1*), 40 (*2*), 45 (*3*), 50 (*4*), 60 (*5*) и 70% (*6*); *7* — композиция на основе смол ЭД-16 и № 18 с содержанием смолы ЭД-16 60%; *б* — композиции на основе смол ЭД-20 и № 18 при содержании смолы ЭД-20 40% (*1*), 50 (*2*) и 60% (*3*).

На рис. I.6 показано, как влияют на адгезионную прочность температура и продолжительность отверждения. Для каждой температуры можно установить максимальную продолжительность

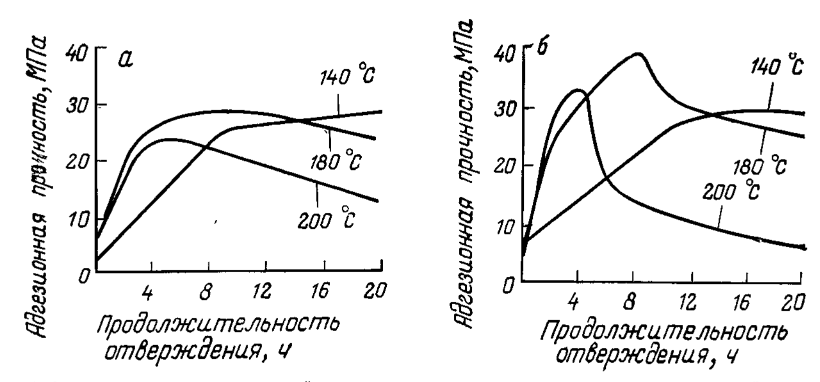


Рис. I.6. Зависимость адгезионной прочности эпоксидно-новолачных композиций от температуры и продолжительности отверждения:

а — композиция на основе смолы ЭД-16 и № 18 при содержании смолы ЭД-16 40%; *б* — композиция на основе смолы ЭД-20 и № 18 при содержании смолы ЭД-20 40%.

отверждения, однако оптимальной температурой отверждения считают 180 °С. Адгезионная прочность повышается постепенно, достигая максимального значения через 6—8 ч с начала отверждения, при увеличении продолжительности отверждения до 20 ч

адгезионная прочность композиций уменьшается, в то время как другие их свойства (твердость, теплостойкость) улучшаются.

В качестве основы клеев нашли применение блок-сополимеры на основе смол ЭД-16 и № 18 (марок 6Э18Н-60-2 и 6Э18Н-60-3) и на основе смол ЭД-16 и идитол (марки 6ЭН-60-2). Содержание смолы ЭД-16 во всех сополимерах составляет 60%. Свойства этих композиций приведены ниже:

	6Э18Н-60-2	6Э18Н-60-3	6ЭН-60-2
Температура плавления неотвержденной композиции, °С	48—52	52—56	45—48
Содержание эпоксидных групп, %	12,0—12,2	12,0—12,2	12,0—12,2
Жизнеспособность, ч			
при 120 °С	5—6	4—5	5—6
» 160 °С	1—1,5	0,5—1,0	0,5—1,0
Потеря массы за 4 ч при 300 °С (для отвержденной композиции), %	3,5—4,0	3,5—4,0	3,6—4,2
Адгезионная прочность к стальной проволоке, МПа	45—47	43—46	43—45

Эпоксидно-новолачные клеи могут быть приготовлены в виде брусков, прутков и порошков, а также в виде растворов, стабильных при комнатной температуре. В табл. 1.2 представлены данные о прочности клеевых соединений алюминиевого сплава Д16 на основе эпоксидно-новолачного блок-сополимера 6Э18Н-60 в исходном виде и после старения при 150, 200 и 250 °С в течение 1000 ч [20].

Таблица 1.2. **Прочность клеевых соединений алюминиевого сплава Д16 на эпоксидно-новолачном блок-сополимере 6Э18Н-60**

Температура старения, °С	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа							
	−60 °С	20 °С	80 °С	100 °С	150 °С	200 °С	250 °С	300 °С
Контрольные образцы	22	25,6	22,6	20,1	2,4	2,3	1,9	0,8
15	—	24,8	—	—	3,8	—	—	—
200	—	24,0	—	—	—	2,1	—	—
250	—	9,2	—	—	—	—	1,8	—

Прочность клеевых соединений алюминиевого сплава Д16 при неравномерном отрыве составляет 180—210 Мн/м. Клеевые соединения обладают хорошей водостойкостью: их прочность не изменяется после выдержки в дистиллированной воде в течение 1000 ч при комнатной температуре.

Как указывалось выше, оптимальная температура отверждения эпоксидно-новолачных блок-сополимеров составляет 180 °С. Температуру отверждения можно снизить, вводя в состав блок-сополимеров различные катализаторы, например дициандиамид, солянокислый пиридин, первичные, вторичные и третичные амины, металлоорганические соединения и др. Весьма эффективными катализаторами являются амины — при введении их в состав эпоксидно-новолачных композиций температура отверждения снижается до 80—120 °С, а продолжительность до 2—6 ч [19]. Так, введение 0,5% (масс.) дициандиамида дает возможность провести отверждение при 120 °С за 20 ч; введение 0,1% (масс.) триэтаноламина позволяет снизить продолжительность отверждения при 160 °С до 3 ч, при 140 °С до 5 ч и при 120 °С до 8 ч. При увеличении содержания триэтаноламина до 0,5% полное отверждение при 140 °С достигается через 1 ч. Однако прочность клеевых соединений при использовании этих катализаторов снижается на 20—25% [20].

Большой интерес представляет использование в качестве катализатора отверждения эпоксидно-новолачных систем аминоциклофосфазена, который вводят в количестве 5—20% [21—24]; при этом температура отверждения снижается до 100 °С и одновременно повышается теплостойкость.

Введение в состав блок-сополимеров окислов кальция и бария резко повышает теплостойкость и термостабильность материалов на их основе [22—24].

За рубежом широко применяют эпоксидно-фенольные клеи, в состав которых входят фенолоформальдегидные смолы резольного типа [25, с. 22]. Прочность клеевых соединений на этих клеях — от 14 до 21 МПа при 20 °С; она остается удовлетворительной и при 260 °С. Кроме того, клеевые соединения на этих клеях исключительно стойки при длительном воздействии влаги. Как правило, клеи выпускают готовыми для применения в виде армированных пленок. Недостаток клеев — ограниченный срок хранения. Для увеличения срока хранения в состав клеев в качестве стабилизаторов вводят хиноляты и галлаты некоторых металлов. Для снижения температуры отверждения используют ускорители кислотного типа. Типичные свойства клеевых соединений на эпоксидно-фенольных клеях, выпускаемых в США, приведены ниже:

Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа	
при 23 °С	28
» 290 °С	14,7
» 370 °С	6,3
Разрушающее напряжение при сдвиге при 23 °С, МПа	
после выдержки в воде в течение 30 сут	18,2
после воздействия	
температуры 55 °С и 100%-ной влажности в течение 30 сут	20,5
5%-ного соляного тумана в течение 30 сут	22,4
изопропилового спирта в течение 7 сут	28

Эпоксидные смолы, модифицированные кремнийорганическими полимерами

Одним из способов повышения термостойкости эпоксидных клеев является модификация эпоксидных смол элементоорганическими соединениями, главным образом кремнийорганическими. При их совмещении происходит взаимодействие гидроксильных и эпоксидных групп эпоксидной смолы с алкокси-, гидроксильными и другими группами кремнийорганических соединений. Взаимодействие алкоксигрупп с гидроксильными группами эпоксидной смолы протекает по схеме:

$$\begin{array}{l} R-\cdots-CH_2-\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH_2} \\ | \\ CH_2 \qquad\qquad R' \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH-OH + R'O-Si-O-\cdots \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH_2 \qquad\qquad O-\cdots \\ | \\ R-\cdots-CH_2-\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH_2} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} R-\cdots-CH_2-\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH_2} \\ | \\ CH_2 \qquad R' \\ | \qquad\quad | \\ CH-O-Si-O\cdots-{} + R'OH \\ | \qquad\quad | \\ CH_2 \qquad O-\cdots \\ | \\ R-\cdots-CH_2-\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH_2} \end{array}$$

где $R = -O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-$; R' — алкильные радикалы.

Совмещать кремнийорганические и эпоксидные полимеры можно непосредственно в клеевых композициях с последующим взаимодействием в процессе отверждения клея. Клеи, получаемые по этому методу, как правило, отверждаются при повышенных температурах. Другой путь — получение клеев на основе предварительно совмещенных кремнийорганических и эпоксидных соединений. В полученных эпоксидно-кремнийорганических смолах сохраняются эпоксидные группы, поэтому их химические свойства аналогичны свойствам эпоксидных смол.

Процесс отверждения эпоксидно-кремнийорганических смол исследован методами ИК-спектроскопии на примере отверждения метил- и фенилглицидоксисилоксанов, полученных в присутствии кислых и щелочных катализаторов, общей формулы:

$$\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CH}-CH_2O-\left[\begin{array}{l} \quad R \\ \quad | \\ -Si-O- \\ \quad | \\ \quad OCH_2-\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH_2} \end{array}\right]_3-\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CH-CH_2}$$

Для сравнения в тех же условиях исследован процесс отверждения эпоксидной диановой смолы ЭД-20 [66]. В качестве отвердителя использован метилтетрагидрофталевый ангидрид. В начальной стадии при 80 °С реакция идет очень быстро, однако достаточная полнота отверждения достигается только при высоких температурах — до 200 °С. Для смолы ЭД-20 та же полнота отверждения достигается при 180 °С. Более высокую температуру полного отверждения эпоксидно-кремнийорганических смол по сравнению с эпоксидными диановыми, вероятно, можно объяснить стерическими факторами и большей функциональностью.

Эпоксидно-кремнийорганические клеи образуют достаточно прочные клеевые соединения, их рабочие температуры составляют 260—400 °С. Эпоксидно-кремнийорганические клеи за рубежом чаще всего выпускают в виде пленок, армированных асбестовой тканью [26, с. 45].

Эпоксидные смолы, модифицированные полиариленфосфазенами

Термостойкость эпоксидных смол можно существенно повысить, модифицируя их полидиоксиариленфосфазенами (ПАФ, см. гл. V), [63] гидроксильные группы которых взаимодействуют с эпоксидными. Катализаторами процесса служат хелаты металлов переменной валентности, например триацетилацетонат марганца (ТАМ). Получены клеевые композиции на основе смолы ЭД-16, полидиоксиариленфосфазенов и триацетилацетоната марганца. Клеевые композиции отверждаются при 180 °С в течение 10 ч. Прочность клеевых соединений на клеях, содержащих триацетилацетонат марганца, после старения при 300 °С в течение 2 ч существенно повышается по сравнению с соединениями на клеях, не содержащих этого катализатора. По-видимому, этот продукт не только катализирует взаимодействие эпоксидных смол с полидиоксиариленфосфазеном, но и существенно повышает термостабильность отвержденных композиций в результате образования ацетилацетоновых радикалов, способствующих дополнительному отверждению смол. Данные по прочности клеевых соединений стали на эпоксидных клеях, модифицированных полиариленфосфазенами, приведены в табл. I.3.

Таблица I.3. **Прочность клеевых соединений стали Ст. 3 на клеях на основе эпоксидной смолы ЭД-16 и ПАФ**

Содержание смолы ЭД-16, масс. ч. на 1 масс. ч. ПАФ	Разрушающее напряжение при сдвиге при 20 °С, МПа			
	контрольные образцы		после старения при 300° С в течение 2 ч	
	композиция без ТАМ	композиция с 5% ТАМ	композиция без ТАМ	композиция с 5% ТАМ
6	23,4	26,7	0,75	2,2
5	33,2	34,5	1,8	8,8
2,5	31,1	28,0	—	11,3

Не меньше, чем строение и содержание эпоксидных групп в эпоксидной смоле, на свойства клеев влияет природа отвердителя. Все отвердители эпоксидных смол можно разделить на две группы. К первой из них относятся отвердители, которые взаимодействуют с эпоксидной смолой путем присоединения активного атома водорода к эпоксидной группе. Наиболее важными представителями этого класса отвердителей являются амины, а также би- или полифункциональные карбоновые кислоты и их ангидриды. Ко второй группе отвердителей эпоксидных смол относятся соединения, которые служат катализаторами гомополимеризации этих смол. Такими соединениями являются как органические, так и неорганические кислоты и основания, включая кислоты и основания Льюиса. Наиболее часто в качестве отвердителей термостойких клеев применяют ароматические амины, латентные («скрытые») аминные отвердители и ангидриды. Представляет интерес использование для отверждения имидазолов или их солей. Как правило, отверждение термостойких эпоксидных клеев происходит при повышенных температурах.

Прочность клеевых соединений в значительной степени зависит от природы отвердителя. Так, прочность клеевых соединений на клеях, отвержденных аминами, при комнатной температуре выше, чем прочность соединений на клеях, отвержденных ангидридами. При использовании ангидридов получаются композиции с хорошими эластическими свойствами, что невозможно в случае применения аминов. В табл. I.4 приведены данные о прочности клеевых соединений алюминия на эпоксидном клее (смола на основе дифенилолпропана, эпоксидное число 180—195) с использованием различных отвердителей [8, с. 36].

Таблица I.4. **Прочность клеевых соединений алюминия при использовании различных отвердителей**

Отвердитель	Температура отверждения, °С	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа				
		при −50 °С	при 20 °С	при 80 °С	при 150 °С	при 260 °С
Ароматические амины	135—165	21	24,5	28	14	—
Нерастворимые скрытые отвердители аминного типа	150—180	17,5	24,5	24,5	10,5	—
Ангидриды карбоновых кислот	90—150	14	17,5	21	10,5	—
Фенолоформальдегидная смола резольного типа	170—180	17,5	17,5	14,5	14,5	10,5

В качестве отвердителей термостойких клеев применяют некоторые ароматические и кремнийсодержащие амины, а также латентные отвердители [25, с. 22]. Свойства некоторых ароматических аминов, применяемых в качестве отвердителей, приведены в табл. I.5.

Таблица I.5 **Свойства аминных отвердителей [8, с. 39]**

Отвердитель	Рекомендуемое для отверждения количество, %	Температура отверждения, °С	Оптимальный режим полного отверждения
м-Фенилендиамин	13—15	65—205	2 ч при 80 °С + 2 ч при 150 °С
Метилендианилин	28—30	65—205	2 ч при 80 °С + 2 ч при 150 °С
Диаминодифенилсульфон	20—30	115—205	5 ч при 125 °С + 1 ч при 200 °С
Дициандиамид	4—10	150—180	1 ч при 180 °С

Процесс отверждения аминами является весьма сложным. Еще больше он усложняется образованием в процессе отверждения гидроксильных групп, которые, как известно, оказывают каталитическое действие на реакцию и образуют водородные связи с атомами азота соседних молекул.

Весьма часто в качестве отвердителей эпоксидных термостойких клеев применяют так называемые скрытые (латентные) отвердители. К ним относят отвердители, смеси которых с эпоксидной смолой представляют собой готовые композиции, способные длительно храниться при комнатной температуре (недели или месяцы) и быстро отверждаться при повышении температуры [8, с. 27, 31]. Все скрытые отвердители можно разделить на две группы: к первой относят соединения, инертные при комнатной температуре вследствие того, что при этой температуре они не растворяются в смоле, ко второй — соединения, которые при комнатной температуре образуют прочные комплексы со смолой и с другими компонентами клеевой композиции. Наиболее часто в клеях применяют следующие отвердители первой группы:

$H_2N{-}C({=}NH){-}NH{-}C{\equiv}N$

дициандиамид

$C_3N_3(NH_2)_3$ (2,4,6-триамино-1,3,5-триазин)

меламин

$C_6H_4(CONHNH_2)_2$ (1,3-)

изофталилдигидразид

Механизм взаимодействия эпоксидных смол со скрытыми отвердителями, исследованный на примере дициандиамида [28, 29], очень сложен. Отверждение проходит в две стадии, на первой наблюдается раскрытие эпоксидного кольца с образованием N-алкилциангуанидина, на второй — присоединение водорода гидроксильной группы к тройной связи нитрильной группы с образованием иминоэфира, который затем перегруппировывается в гуанилмочевину.

Дициандиамид часто применяется в качестве отвердителя эпоксидно-фенольных клеящих композиций. Кроме того, его используют в качестве ускорителя в клеях, отверждаемых ангидридами [30].

Исключительно ценным отвердителем скрытого типа является изофталилдигидразид [8, с. 37]. Прочность клеевых соединений алюминия при сдвиге на клеях, отвержденных этим соединением, равна 22 МПа при 150 °С. Кроме изофталилдигидразида предложены дигидразиды и других карбоновых кислот [31]. Отверждение протекает при 180 °С, полное отверждение наступает через 5 мин. Процесс взаимодействия гидразидов с эпоксидными смолами был исследован на примере моногидразидов и глицидилового эфира *п-трет*-бутилфенола. Исследования показали, что в реакцию с эпоксидной группой вступают два атома водорода аминогруппы гидразидной группировки. При 140—160 °С наряду с реакцией взаимодействия эпоксидной и гидразидной групп наблюдается полимеризация эпоксидного соединения.

К скрытым отвердителям относятся также алкиламинобораны общей формулы R_3NBH_5 и комплексные соединения силиконатов аммония [11]. Клеи, содержащие аминобораны, могут храниться в течение нескольких недель и отверждаться при 120 °С менее чем за 1 ч. Эпоксидные клеи, отвержденные аминоборанами, не размягчаются при повышенных температурах. Из комплексных солей силиконатов аммония известен диаминоэтиленсиликонат $(H_2NCH_2CH_2NH_3)_2Si(C_6H_4O_2)_3$, который вводят в количестве 25 масс. ч. на 100 масс. ч. эпоксидной смолы. Композиция отверждается при 175 °С. Прочность клеевых соединений при сдвиге при комнатной температуре составляет 21 МПа. Комплексные соли силиконатов можно использовать также в качестве ускорителей при отверждении ангидридами. Введение в клеевую композицию одновременно 2 масс. ч. бензилметиламмонийфенилсиликоната и 14 масс. ч. тримеллитового ангидрида позволяет получать клеи, отверждающиеся в течение 8,5 с при 200 °С и имеющие жизнеспособность 5 мес.

Из других аминных отвердителей следует отметить аминосилоксаны и диазириден $\left(\triangleright N{-}R{-}N\triangleleft\right)$, способные отверждаться даже при комнатной температуре. Могут применяться также аминоалкоксидиоксибораны (R-замещённый 1,3,2-диоксаборинан$\,{>}B{-}O{-}(CH_2)_n{-}NR_2$) как самостоятельно, так и в сочетании с дициандиамидом. Эти отвердители способствуют существенному повышению прочности клеевых соединений при отслаивании. Для отверждения достаточно введения всего 3 масс. ч. диоксиборана. Композиции отверждаются менее чем за 1 мин при 170 °С.

В качестве отвердителя эпоксидных смол может применяться трис(диметиламинометил)фенол, представляющий собой продукт взаимодействия фенола, диметиламина и раствора формальдегида [32]. Этот отвердитель вводят в количестве 5—6 масс. ч. на 100 масс. ч. смолы. Жизнеспособность клеевых композиций при комнатной температуре — не менее 30 мин. Отверждение происходит при комнатной температуре, однако для достижения максимальных показателей прочности и теплостойкости необходимо проводить дополнительную термообработку при повышенной температуре. Оптимальным можно считать следующий режим отверждения: 24 ч при комнатной температуре + 2 — 5 ч при 90 — 100 °С.

Трис(диметиламинометил)фенол (в очень небольших количествах) может быть использован также в качестве ускорителя отверждения эпоксидных смол.

ИМИДАЗОЛЬНЫЕ ОТВЕРДИТЕЛИ

При использовании в качестве отвердителей имидазолов получаются клеящие композиции химически- и термостойкие и стойкие к окислению с повышенными диэлектрическими показателями. Наиболее часто в качестве отвердителя используют 2-этил-4-метилимидазол (представляющий собой переохлажденную жидкость) [11]:

$$\text{2-}C_2H_5\text{-4-}CH_3\text{-имидазол (N, NH, } CH_3, C_2H_5)$$

Необходимо отметить, что имидазол значительно менее токсичен, чем ароматические амины [33]. В США его выпускают под торговой маркой EMI-24.

Имидазольные отвердители проявляют активность даже при комнатной температуре. Механизм взаимодействия эпоксидных

смол с имидазолами можно представить следующим образом:

$$\text{(2-этил-4-метилимидазол)}\;NH + CH_2{-}CH{-}CH_2{-}O{-}C_6H_5 \text{ (эпоксидный цикл)} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \text{(имидазол)}N{-}CH_2{-}CH(OH){-}CH_2O{-}C_6H_5$$

$$\text{(имидазол)}N{-}CH_2{-}CH(OH){-}CH_2{-}O{-}C_6H_5 + CH_2{-}CH{-}CH_2{-}O{-}C_6H_5 \text{ (эпоксидный цикл)} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow C_6H_5{-}O{-}CH_2{-}CH(O^-){-}CH_2{-}\overset{+}{N}\text{(имидазол, }CH_3\text{, }C_2H_5\text{)}N{-}CH_2{-}CH(OH){-}CH_2O{-}C_6H_5$$

При отверждении имидазол входит в полимерную цепь.

Эффективным отвердителем эпоксидных смол является аддукт 1 моля имидазола и 1 моля эпоксидного соединения. Скрытыми отвердителями могут быть соли имидазола, получаемые при взаимодействии, например, с уксусной, фосфорной и другими кислотами.

ОРГАНИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ И АНГИДРИДЫ

Для получения термостойких клеев наиболее часто в качестве отвердителей применяют ангидриды. Это можно объяснить тем, что при отверждении кислотами функциональность эпоксидной смолы, которая влияет на ее термостойкость, равна 1, а при отверждении ангидридом той же кислоты функциональность повышается до 2.

Механизм отверждения эпоксидных смол ангидридами был подробно исследован на примере фталевого ангидрида. Установлено, что при этом протекают три реакции:

$$RR'HC{-}OH + \text{(фталевый ангидрид)} \longrightarrow RR'HC{-}O{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}C_6H_4{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}OH \qquad (1)$$

$$RR'HC{-}O{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}C_6H_4{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}OH + CH_2{-}CH{-}\cdots \text{ (эпоксидный цикл)} \longrightarrow RR'HC{-}O{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}C_6H_4{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}O{-}CH_2{-}CH(OH){-}\cdots \qquad (2)$$

$$RR'HC{-}OH + CH_2{-}CH{-}\cdots \text{ (эпоксидный цикл)} \longrightarrow RR'HC{-}O{-}CH_2{-}CH(OH){-}\cdots \qquad (3)$$

Механизм реакций (1) и (2) в значительной степени зависит от наличия или отсутствия в системе катализатора, а механизм реакции (3) при введении в систему катализатора не изменяется. Было установлено также, что в присутствии гидроксильных групп при повышенных температурах реакции обратимы, и при нагревании образуется свободный фталевый ангидрид.

Оптимальные свойства отвержденные композиции имеют при введении 80% фталевого ангидрида от стехиометрически рассчитанного количества.

Процесс отверждения ускоряется при введении в клеевые композиции различных аминов, особенно третичных, при этом оптимальные свойства удается получить при эквимолярных количествах эпоксидной смолы и ангидрида. Процесс отверждения эпоксидных смол в присутствии третичных аминов проходит по следующему механизму [8, с. 24]:

$$C_6H_4(CO)_2O + {:}NR_3 \longrightarrow C_6H_4(\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}\overset{+}{N}R_3)(\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}O^-)$$

$$C_6H_4(\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}\overset{+}{N}R_3)(\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}O^-) + CH_2{-}CHR' \text{ (эпоксидный цикл)} \longrightarrow C_6H_4(\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}\overset{+}{N}R_3)(\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}O{-}CH_2{-}CHR'{-}O^-)$$

$$C_6H_4(\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}\overset{+}{N}R_3)(\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}O{-}CH_2{-}CHR'{-}O^-) + C_6H_4(CO)_2O \longrightarrow$$

$$\longrightarrow C_6H_4(\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}\overset{+}{N}R_3)(\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}O{-}CH_2{-}CHR'{-}O{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}C_6H_4{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}O^-)$$

На скорость процесса отверждения гидроксильные группы не влияют.

Кроме третичных аминов в качестве катализаторов отверждения эпоксидных смол ангидридами могут быть использованы фосфор- и оловоорганические соединения [34—35], четвертичные аммониевые основания, в том числе комплексы на основе имидазолов и бензимидазолов [36], хелатные комплексы [37—39], органические соединения, содержащие серу (меркаптаны и сульфиды) [8].

В качестве отвердителей термостойких эпоксидных клеев чаще всего используют метилэндиковый ангидрид, диангидрид бензофенонтетракарбоновой кислоты, тримеллитовый и пиромеллитовый ангидриды. Свойства этих ангидридов приведены в табл. I.6.

Таблица I.6. **Свойства ангидридов карбоновых кислот, применяющихся для получения термостойких клеев**

Ангидрид	Рекомендуемое количество на 100 в. ч. смолы	Температура плавления, °С	Температура отверждения, °С	Оптимальный режим отверждения
Метилэндиковый ангидрид (МЭА)	3,3 Э *	—	80—260	1 ч при 120 °С + 4 ч при 200 °С + 24 ч при 260 °С
Тримеллитовый ангидрид (ТМА)	4,5 Э	168	95—205	1 ч при 120 °С + 2 ч при 150 °С
Диангидрид бензофенонтетракарбоновой кислоты (БТДА)	7,9 Э	236	200	1 ч при 200 °С
Пиромеллитовый диангидрид (ПМА)	5,3 Э	286	180—200	15 ч при 200 °С или 8 ч при 220 °С

* Э—эпоксидный эквивалент смолы.

Весьма удобным для применения является метилэндиковый ангидрид — жидкий при комнатной температуре продукт, легко совмещающийся с эпоксидными смолами. Клеевые композиции с этим отвердителем имеют длительный срок хранения (более 2 месяцев), однако для достижения высокой прочности при повышенной температуре требуется длительное отверждение. При использовании диангидрида бензофенонтетракарбоновой кислоты термостойкие композиции получаются даже при введении его в обычные диановые смолы. Отверждаются такие клеи при 200 °С в течение 2 ч. Ниже приведены данные о прочности клеевых соединений на основе эпоксидной смолы Эпон 828 (100 масс. ч.), диангидрида

(48 масс. ч.), алюминиевого порошка (100 масс. ч.) и аэросила (3 масс. ч.):

	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа
23 °С	17,4
150 °С	11,2
260 °С	8,5
260 °С, после воздействия температуры 260 °С в течение 500 ч	7,6
260 °С, после воздействия температуры 260 °С в течение 1000 ч	7,3

Поскольку этот диангидрид представляет собой твердый продукт, важным является метод введения его в эпоксидные смолы. При простом механическом перемешивании ангидрид неравномерно распределяется в смоле и могут образовываться очаги внутренних напряжений. При совмещении расплавленных компонентов наблюдается резкое снижение жизнеспособности клеев. Весьма эффективным методом является введение твердого ангидрида в жидкую эпоксидную смолу при комнатной температуре, перемешивание до равномерного распределения твердого продукта в жидком с последующим перемешиванием в шаровой мельнице до получения стойкой суспензии [40]. Перед нанесением клеев-суспензий необходимо подогреть клей или склеиваемую поверхность.

Весьма перспективным является применение диангидрида бензофенонтетракарбоновой кислоты для отверждения эпоксидных смол, содержащих гидроксиметильные группы, которые активируют процесс взаимодействия смолы с ангидридом [40]. На основе таких систем получают клеи, отверждающиеся при 100 °С в течение 1,5—2 ч. Данные о прочности клеевых соединений на основе таких клеев (смола Алоген 101) до и после старения при 260 °С приведены ниже:

	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа	
	20 °С	260 °С
До старения	17	6,0
После старения при 260 °С		
100 ч	6,5	8,0
250 ч	4,5	5,2
500 ч	4,4	5,5
1000 ч	5,2	4,2

Исключительной термостойкостью характеризуются клеевые композиции с пиромеллитовым диангидридом, однако высокая температура плавления затрудняет его использование. Для снижения температуры плавления его совмещают с фталевым или малеиновым ангидридом и получают эвтектические смеси.

ТИТАНСОДЕРЖАЩИЕ ОТВЕРДИТЕЛИ

Эпоксидные клеевые композиции, отвержденные титансодержащими отвердителями, образуют клеевые соединения с высокой механической прочностью, влаго- и термостойкие. Примером таких отвердителей могут служить полиорганофосфортитаноксаны (ПОФТ), которые представляют собой продукты взаимодействия тетрабутоксититана $Ti(OR)_4$ с хлорокисью фосфора $POCl_3$ общей формулы:

```
┌ H9C4O     OC4H9             ┐
       \   /      OC4H9
        Ti         |
       /   \O      |      O/
              \    |    /
                   P
              /         \
       \    O/            \O\
        Ti
       /   \
└ H9C4O     OC4H9             ┘n
```

Известны отвердители ПОФТ-3 и ПОФТ-4 [41, 42]; ПОФТ-3 получают при соотношении тетрабутоксититана и хлорокиси фосфора 2 : 1, ПОФТ-4 — при соотношении 3 : 2. Кроме того, применяется отвердитель ПОФТ-1, представляющий собой продукт взаимодействия тетрабутоксититана с хлорангидридом метилфосфиновой кислоты.

Титансодержащие отвердители применяют для отверждения эпоксидно-кремнийорганических смол, в частности отечественной смолы ТФЭ-9. Отвержденные системы выдерживают воздействие температуры 250 °С более 500 ч и 300 °С — более 100 ч. Результаты термогравиметрического анализа смол, отвержденных ПОФТ-3, показывают, что они начинают интенсивно разлагаться при 350 °С, в случае ПОФТ-4 — при 400 °С. Для отверждения достаточно введения 5% ПОФТ-3. Полное отверждение наступает при 200 °С.

НАПОЛНИТЕЛИ

Наполнители являются весьма важным компонентом эпоксидных клеев и выполняют несколько функций — получение необходимой вязкости клея, придание ему тиксотропных свойств, обеспечение минимальной усадки при отверждении. Так, введение в эпоксидные литьевые смолы в качестве наполнителя кремнезема позволяет уменьшить линейную усадку при их формовании в 2 раза (с 0,1—0,4% до 0,05—0,2%) [8, с. 11]. Некоторые наполнители могут способствовать повышению термостойкости клеев, особенно в тех случаях, когда рабочая температура клеевого соединения выше температуры размягчения клея.

Необходимо отметить также, что наличие в эпоксидных клеях наполнителей влияет также на внутренние напряжения и в некоторых случаях снижает их. Образование местных внутренних напряжений вокруг отдельных частиц наполнителя может привести

к тому, что суммарные напряжения потеряют единую направленность и в результате этого их неблагоприятное влияние на прочность клеевых соединений сведется к минимуму.

В качестве наполнителей термостойких клеев применяют измельченный асбест, двуокись титана, нитрид бора, нитрид алюминия, алюминиевый порошок и некоторые другие. В ряде случаев применяют смесь наполнителей. К сожалению, в литературе нет исчерпывающих сведений о влиянии наполнителей на прочностные характеристики термостойких эпоксидных клеев. Имеются некоторые данные о влиянии наполнителей на обычные, нетермостойкие эпоксидные клеи. В табл. I.7 приведены данные о влиянии различных наполнителей (вводимых в пастообразные композиции) на прочность клеевых соединений алюминия [8, с. 40]. Можно предположить, что характер влияния наполнителей на свойства термостойких эпоксидных систем будет таким же.

Таблица I.7. **Влияние различных наполнителей на прочность клеевых соединений алюминия**

Наполнитель	Количество наполнителя, г на 100 г клея	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа	
		20 °С	80 °С
Без наполнителя	—	18	9
Окись цинка	100	16	17,5
Двуокись титана	133,3	16,5	20,5
Окись кальция	87	19	18
Окись никеля	20	16	20,3
Окись свинца	217	16,5	22,7
Двуокись марганца	283,3	17,5	18,7
Окись меди	313,3	16,9	12,8
Окись олова	106,7	16,7	18,8
Окись железа	100	18,7	23,2
Алюминиевый порошок	70	18,8	21,7
Стеклянная ткань	30	21,2	12,3
Аэросил	16,6	23,2	20,5
Шелковый трикотаж	6,6	16,7	12,1
Асбест 7TFI	25,3	22,2	18,6
Окись ртути	37,5	18,6	18,9
Окись никеля	37,5	14,6	10,7
Окись серебра	37,5	3,1	—
Бентонит	37,5	15,9	15,3
Слюда	37,5	9,6	6,6
Магнезия	37,5	4,4	18,3
Ацетиленовая сажа	25	13,8	15,6

Следует также упомянуть о применении в качестве наполнителей микросфер. Наполнители такого типа являются весьма легкими и их использование позволяет существенно снизить массу клеев, что особенно важно для изделий космической техники.

Поскольку большинство термостойких клеев хрупкие, весьма важно приблизить термический коэффициент линейного расширения

клея к коэффициенту линейного расширения субстрата. И эту функцию также выполняют соответствующие наполнители. Важной характеристикой является также теплопроводность клея. Возможность изменения теплопроводности термостойких эпоксидных

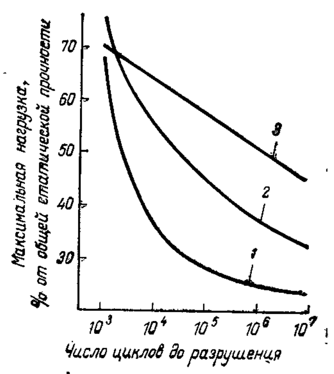


Рис. I. 7. Стойкость клеевых соединений алюминиевого сплава на эпоксидном клее при длительном действии нагрузки:
1 — клей неармированный; *2* — клей, армированный высокомодульным графитовым волокном (параллельно направлению действия нагрузки); *3* — клей, армированный высокомодульным графитовым волокном, клеевое соединение — алюминиевый сплав + + графитопласт.

клеев за счет введения различных наполнителей показана на примере клея ВК-28 в табл. I. 8.

Таблица I. 8. **Влияние наполнителей на прочность и теплопроводность клеевых соединений стали 30ХГСА на клее ВК-28**

Наполнитель	Количество наполнителя, масс. ч. на 100 масс. ч. эпоксидной смолы	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа		Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)
		20 °С	250 °С	
Без наполнителя	—	123	51	0,200
Двуокись титана	50	130	109	0,240
	120	115	99	0,300
Алюминиевая пудра	60	127	98	0,871
	80	124	106	1,023
Асбест измельченный	80	119	63	0,298
Нитрид бора	50	105	97	0,651
	120	112	100	1,26

Стойкость термостойких эпоксидных клеев к длительному действию нагрузок может быть повышена при армировании клея различными тканями (рис. I. 7) [43].

ТИКСОТРОПНЫЕ ДОБАВКИ

В некоторых случаях эпоксидным клеям необходимо придать тиксотропные свойства, т. е. способность удерживаться на поверхности и не стекать с нее. Наиболее часто для этих целей используют аэросил (коллоидная SiO_2), который вводят в клеи в количестве не более 5% (масс.). Однако наличие аэросила снижает

эластические характеристики клеев. Другой тиксотропной добавкой является бентонит.

В США выпускаются специальные жидкие тиксотропные добавки под общим торговым названием Ircogel, которые представляют собой жидкие комплексные соединения цинка или кальция [44]. Преимуществом этих тиксотропных добавок перед аэросилом является способность придавать тиксотропные свойства без повышения вязкости, способность клеев сохранять тиксотропные свойства при повышенных температурах, стабильность клеев при хранении.

АКТИВНЫЕ РАЗБАВИТЕЛИ

Активные разбавители применяют для снижения вязкости клеев в тех случаях, когда клей необходимо использовать для заливки в небольшие зазоры или когда надо улучшить его нанесение на склеиваемые поверхности. Выбрать активный разбавитель для термостойкого клея весьма сложно, поскольку большинство разбавителей резко снижает термостойкость композиций. Наиболее перспективными разбавителями можно считать элементоорганические соединения, способные вступать в химическое взаимодействие с компонентами клеящих систем [45]. Примером таких соединений являются фенилтриглицидоксисилан (ФТГС) и дифенилдиглицидоксисилан (ДФДГС)

$$C_6H_5Si\left(OCH_2{-}\underset{\diagdown O \diagup}{CH{-}CH_2}\right)_3 \qquad (C_6H_5)_2Si\left(OCH_2{-}\underset{\diagdown O \diagup}{CH{-}CH_2}\right)_2$$

ФТГС ДФДГС

не снижающие термостойкость и водостойкость эпоксидных смол. Эти продукты способны отверждаться ангидридами (0,85 моль на 1 эпоксидную группу). Введение в эпоксидные компаунды 20% ФТГС в 5 раз снижает их вязкость. При этом физико-механические характеристики отвержденных эпоксидных смол не изменяются.

АНТИПИРЕНЫ

Антипирены вводят в эпоксидные клеевые композиции для придания им негорючести или способности к самозатуханию. Наиболее широко применяемым для этих целей соединением является трехокись или другие соединения сурьмы. Огнестойкие композиции получают при введении 2—8% соединений сурьмы [46].

Другим антипиреном является пентабромфторбензол, который применяют самостоятельно или в сочетании с другими соединениями. Количество пентабромфторбензола в композиции должно быть от 1 до 6% [47].

Огнестойкие композиции получают, вводя в них в качестве антипирена 0,5—15% О,О-ди(2,3-дибромпропил)метилфосфоновой кислоты общей формулы $CH_3P(O)(OCH_2CHBrCH_2Br)_2$ [48].

К новому классу веществ, замедляющих горение, относятся комплексы аминов с металлами [49]: $Co(NH_3)_6Cl$; $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$; $Co(NH_3)_6Br_3$; $[Cr(NH_3)_5Cl]Cl_2$; $Zn(NH_3)_4(BF_4)_2$; $Ni(NH_3)_6(BF_4)_2$.

Нетоксичной огнестойкой добавкой является борат цинка марки 2335 [50]. Это вещество имеет ряд преимуществ по сравнению с другими соединениями, используемыми для этих целей: он нетоксичен, не обезвоживается при температурах до 250 °С. Этот антипирен можно использовать для замены в композициях значительной части трехокиси сурьмы.

КЛЕИ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ*

Клей ВК-28 представляет собой эпоксидную смолу, модифицированную карборансодержащими соединениями [51]. Он не содержит растворителя и имеет удобную для нанесения на склеиваемые поверхности и заливки в малые зазоры консистенцию.

Отверждение клея происходит по ступенчатому режиму: нагревание до 150 °С и выдержка при этой температуре в течение 1 ч, дальнейшее нагревание до 200 °С и выдержка в течение 2 ч. Давление при склеивании — не более 0,02 МПа.

Клеевые соединения на клее ВК-28 выдерживают воздействие воды в течение 30 сут и старение при 250 °С в течение 100 ч практически без изменения прочности. Прочность склеенных образцов после хранения в течение 1 года в обычных условиях снижается на 1—2%. Данные о прочности клеевых соединений стали 30ХГСА на клее ВК-28 приведены ниже:

	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа				
	20 °С	150 °С	200 °С	250 °С	300 °С
Исходные данные	10—14	10—12	9—10	8—9	1,5—2,0
После воздействия воды в течение 30 суток	11	—	—	8	—
После старения при 250 °С в течение 100 ч	11	—	—	9	—

Готовый к употреблению клей может храниться при комнатной температуре в течение одного месяца и в течение 4 месяцев при температуре от 0 до 5 °С.

Клей Аэробонд 3030 (фирма «Adhesive Engineering», США) [52] — термостойкий пленочный эпоксидный клей, предназначенный для соединения металлов и сотовых конструкций. Клей применяется как для перфорированных, так и для неперфорированных сотовых конструкций; им можно склеивать большие поверхности. Продолжительность отверждения клея при 180 °С — 10 мин (нагревание до достижения отверждения — 20 мин), при 150 °С — 30 мин, при 120 °С — 2 ч. Разрушающее напряжение клеевых соединений при сдвиге составляет 19 МПа при —54 °С и 5,6 МПа при 260 °С.

* Здесь и в последующих главах мы приводим только некоторые примеры термостойких клеевых композиций.

Клей Эккобонд 104 (фирма «Emerson and Cumming, США) — двухкомпонентный эпоксидный клей, предназначенный для склеивания металлов и керамики [53]. Клей имеет жизнеспособность 12 ч и отверждается очень быстро при 150 °С. Клеевые соединения на клее Эккобонд 104 способны работать при температурах до 316 °С: целесообразнее использовать клей для изделий, эксплуатирующихся в интервале температур 204—316 °С.

Клей Эпо-Тек 474 (фирма «Epoxy Technology», США) — двухкомпонентный теплопроводный эпоксидный клей с высокими термостойкостью и стойкостью к растворителям, различным химическим реагентам и влаге. Клеевые соединения на этом клее могут эксплуатироваться при высоких температурах в вакууме [54]. Они выдерживают длительное старение при 250 °С и кратковременное воздействие температур 300—400 °С. Жизнеспособность клея 4 ч, отверждение происходит за 20 мин при 100 °С, при этом изменяется окраска клея, свидетельствующая о полном отверждении.

Клей имеет высокие электроизоляционные характеристики, его удельное объемное электрическое сопротивление составляет $2{,}5 \cdot 10^{17}$ Ом·м. Применяется он в радиоэлектронике (в гибридных и интегральных схемах).

Высокопрочную заливочную клеевую композицию, предназначенную для работы при 290 °С, получают на основе диэпоксидициклопентана (67 масс. ч.), малеинового ангидрида (24,3 масс. ч.), диановой смолы с эпоксидным эквивалентом 425—550 (43,3 масс. ч.) и наполнителей: $CaCO_3$ (200 масс. ч.) и SiO_2 (200 масс. ч.) [55]. В композицию можно также вводить диангидрид 3,3′,4,4′-бензофенонтетракарбоновой кислоты (39,9 масс. ч.) вместо 9 масс. ч. малеинового ангидрида. Клеевые соединения на этом клее имеют разрушающее напряжение при сдвиге 33 МПа при 20 °С и 13,6 МПа при 260 °С. После старения при 290 °С в течение 10 ч разрушающее напряжение при сдвиге составляет 7,5 МПа при 20 °С и 4,4 МПа при 290 °С. Клей рекомендован для склеивания несущих элементов сотовых конструкций самолетов и вводится внутрь полостей конструкций шприцем.

Известны также эпоксидные клеи ЕРУ-350, ЕРУ-400, ЕРУ-500, ЕРУ-550, ЕРУ-600 и ЕРУ-650, предназначенные для крепления тензорезисторов. Верхний предел рабочих температур клеев составляет 260 °С, однако для обеспечения работоспособности при этой температуре необходимо провести предварительную термообработку при 315 °С. Давление при склеивании составляет 0,04—0,2 МПа. Предельные деформации достигают 5% при комнатной температуре и 1% при —196 °С [56, с. 39].

Эпоксидный клей BR-600 (М-600) в готовом виде имеет жизнеспособность: 2 недели при 24 °С, 3 месяца при 0 °С и 6 месяцев при —20 °С. Клей отверждают при 110 °С и давлении 0,05—0,3 МПа в течение 1 ч.

Клей BR-610 (М-610) имеет жизнеспособность: 4 недели при 24 °С, 6 месяцев при 0 °С и 12 месяцев при —20 °С. Отверждение клея происходит при 175 °С и давлении 0,03—0,05 МПа в течение 1 ч. Максимальная рабочая температура клеев составляет 370 °С, кратковременно они могут работать при 400 °С. Клеи не выделяют газообразных продуктов при работе в высоком вакууме [56, с. 39].

ЭПОКСИДНО-ФЕНОЛЬНЫЕ КЛЕИ

Клей 422 (фирма «Shell», США) [8, с. 47] имеет следующий состав (в масс. ч.):

Эпоксидная смола Эпон 1001	33
Фенолоформальдегидная смола резольного типа	67
Алюминиевая пудра	100
Дициандиамид	6
8-Гидроксихинолят меди (термостабилизатор) . .	1

Клей готовят, сплавляя компоненты при 80—90 °С, затем наносят на подложку из стеклянной ткани и придают необходимую толщину путем пропускания через специальные ролики. Готовый клей хранят между полиэтиленовыми прокладками в холодильнике. Отверждается клей при 170 °С в течение 30 мин. Данные о прочности клеевых соединений на клее 422 приведены ниже:

Температура испытания, °С	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа		Температура испытания, °С	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа	
	алюминиевый сплав 2024Т3	нержавеющая сталь типа 301		алюминиевый сплав 2024Т3	нержавеющая сталь типа 301
—70	20	18,5	180	14,5	16,0
—50	18	22	205	14,5	—
25	16,5	20,5	260	10,5	14,0
120	15,5	17,5	315	7,5	10,5
150	14,5	16,5	430	4,0	6,5

Клей используется для склеивания сотовых конструкций.

Клей Метлбонд 302 (фирма «Narmco», США) представляет собой модифицированную эпоксидно-фенольную композицию, выпускаемую в виде пленки, армированной стеклянной тканью [64]. Клей отверждается при 105 °С и давлении от 0,07 до 0,35 МПа в течение 3 ч. Клеевые соединения на этом клее после воздействия температуры 232 °С в течение 0,5 ч имеют разрушающее напряжение при сдвиге 13,7 МПа. После воздействия в течение такого же времени температуры 260 °С прочность сохраняется практически на том же уровне (13,3 МПа); выдержка при этой температуре в течение 192 ч приводит к снижению прочности до 6,3 МПа. Клей используется для склеивания сотовых конструкций.

Клей Метлбонд 306 (фирма «Narmco», США) является, так же как и клей Метлбонд 302, модифицированным эпоксидно-фенольным пленочным клеем, армированным стеклянной тканью [64]. Он

не содержит в своем составе металлических наполнителей, поэтому с его помощью можно получать радиопрозрачные соединения. Клей отверждается при 136 °С и давлении 0,07—0,35 МПа в течение 3 ч. Для получения оптимальных прочностных характеристик клеевых соединений рекомендуется термообработка при 165—178 °С в течение 1 ч.

Клеевые соединения хорошо работают в интервале температур от —253 до 260 °С. Прочность клеевых соединений алюминиевого сплава 2024-Т81 на этом клее характеризуется следующими данными:

Температура, °С	20	177	260	316
Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа	14,7	13,8	11,2	6,3

После выдержки в течение 30 сут при 45 °С и 100%-ной влажности прочность клеевых соединений составляет 14,4 МПа (при температуре испытания 177 °С).

К эпоксидно-фенольным клеям относятся также клеи НТ-424, FPL, Эпон 1031, Метлбонд 311, свойства которых приведены подробно в работе [3, с. 116].

ЭПОКСИДНО-КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ КЛЕИ

Клей К-10 [57, с. 277] представляет собой эпоксидно-кремнийорганическую композицию, в состав которой входят эпоксидная смола, модифицированная хлорфенилполисилоксановой смолой К-10, малеиновый ангидрид и двуокись титана. Соотношение компонентов — 10 : 3 : 3. Разрушающее напряжение при сдвиге клеевых соединений алюминиевого сплава на клее К-10 составляет не менее 20 МПа при комнатной температуре и 5 МПа при 300 °С. Клей готовят непосредственно перед применением, его жизнеспособность 48 ч. Отверждение клея происходит при 200 °С и давлении 0,1—0,3 МПа в течение 2 ч. Клей предназначен для склеивания металлов, керамики, пластмасс.

Клей ТФЭ-9 [57, с. 278; 3, с. 122] представляет собой эпоксидно-кремнийорганическую композицию на основе эпоксидной смолы, модифицированной кремнийорганической смолой ТФЭ-9, малеинового ангидрида и двуокиси титана. Клей предназначен для склеивания металлов, керамики, пластмасс. Отверждение клея происходит при 200 °С и давлении 0,1—0,3 МПа в течение 2 ч. Разрушающее напряжение при сдвиге при 20 °С клеевых соединений алюминиевого сплава Д16 составляет 9 МПа, стали Ст. 20—15 МПа; при 300 °С эти показатели равны 8,5 и 4 МПа соответственно. Клеевые соединения стойки к старению при 250 °С в течение 500 ч. Клей негорюч и стоек к действию влаги.

Клей ИПЭ-9 [57, с. 278] — жидкая термостойкая композиция на основе эпоксидной смолы ЭД-16, метилфенилсилоксановой смолы № 27 и себациновой кислоты. Клей предназначен для

склеивания металлов, теплостойких неметаллических материалов и кремнийорганических резин. Интервал рабочих температур — от — 60 до 250 °С. После нанесения клея на склеиваемые поверхности дается открытая выдержка при 120 °С. Отверждение клея происходит при 200 °С и давлении 0,5—0,7 МПа в течение 2 ч.

Клей Т-111 [58, с. 211] представляет собой композицию, в состав которой входят эпоксидно-кремнийорганическая смола, порошкообразный наполнитель и отвердитель. Клей обладает хорошей адгезией к различным металлам и неметаллическим материалам, стоек к действию растворителей, влаги (воздействие воды в течение 30 сут практически не снижает прочность клеевых соединений) и переменных температур. Интервал рабочих температур — от —60 до 300 °С. Данные о прочности клеевых соединений на клее Т-111 приведены в табл. I. 9.

Таблица I. 9. **Прочность клеевых соединений на клее Т-111**

Склеиваемый материал	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа			
	20 °С	200 °С	300 °С	400 °С
Алюминиевый сплав АМГ-6Т, исходные данные	20	6	3	2
после старения при 200 °С в течение 100 ч	18	5,5	3	3,6
после старения при 300 °С в течение 50 ч	6,5	5	2,5	3,1
Сталь Ст. 3	15	9	3	2,2

Клей Т-111 предназначен для склеивания металлов, керамики, пластмасс.

Клей ИП-9 [58, с. 226] представляет собой композицию на основе эпоксидной смолы, модифицированной метилфенилсилоксановой смолой. Наполнитель клея — двуокись титана. Клей рекомендуется для крепления вулканизованных полисилоксановых резин

Таблица I. 10. **Прочность клеевых соединений кремнийорганических резин с металлами на клее ИП-9**

Склеиваемые материалы	Разрушающее напряжение при равномерном отрыве, МПа				
	20 °С	100 °С	150 °С	200 °С	250 °С
14р-2 + сталь 30ХГСА	0,7—1,2	0,5—1,0	0,5—1,0	0,4—0,9	—
14р-2 + дуралюмин	0,7—1,0	0,5—0,9	0,5—0,9	0,4—0,9	—
14р-6 + сталь 30ХГСА	0,6—1,1	0,5—0,9	0,5—0,9	0,4—0,8	—
14р-6 + дуралюмин	0,6—0,9	0,5—0,8	0,5—0,8	0,4—0,7	—
5р-129 + сталь 30ХГСА	0,7—1,2	0,7—1,1	0,7—1,1	—	0,6—1,0
5р-129 + дуралюмин	0,6—1,1	0,6—1,1	0,6—1,1	—	0,6—1,1

к металлам. Отверждается клей при 200 °С и давлении 0,2 МПа в течение 2 ч. Клеевые соединения могут эксплуатироваться при температурах до 200—250 °С (в зависимости от работоспособности резин). Данные о прочности клеевых соединений на клее ИП-9 приведены в табл. I. 10.

Клей К-300-61 [3, с. 94; 57, с. 279] представляет собой эпоксидно-кремнийорганическую композицию, в состав которой входят эпоксидно-кремнийорганическая смола Декалит-6 (100 масс. ч.), низкомолекулярный полиамид Л-20 (40 масс. ч.) и наполнитель — двуокись титана, прокаленная при 500 °С в течение 4 ч (30 масс. ч.). Клей готовится непосредственно перед применением и отверждается под давлением 0,05—0,1 МПа при комнатной температуре в течение 30 ч. Для ускорения процесса отверждения допускается выдержка клеевых соединений при 80 °С в течение 4 ч. Интервал рабочих температур — от —60 до 300 °С. Клей предназначен для склеивания металлов и стеклопластиков. Клеевые соединения стали Ст. 45 имеют следующие прочностные характеристики:

Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа	
В исходном состоянии	
при 20 °С	21—36
» 300 °С	1,2—1,8
после старения при 200 °С в течение 200 ч при 20 °С	12
после старения при 300 °С в течение 5 ч при 20 °С	45

Клей К-350-61 [59] представляет собой композицию на основе эпоксидной смолы, модифицированной кремнийорганической смолой. Клей рекомендуется для склеивания металлов и конструкционных материалов, работающих в интервале температур от — 60 до 350 °С. Отверждение клея происходит при 200 °С и давлении 0,1 МПа в течение 2 ч. Данные о прочности клеевых соединений стали 30ХГСА на клее К-350-61 приведены ниже:

Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа	
при —60 °С	26
» 20 °С	9
» 200 °С	9
» 300 °С	6
» 350 °С	5,5
Разрушающее напряжение при сдвиге при 20 °С после старения, МПа	
при 200 °С в течение 300 ч	5
» 300 °С в течение 5 ч	5
Разрушающее напряжение при равномерном отрыве при 20 °С, МПа	21

Клей К-400 [3, с. 94; 57, с. 282] представляет собой композицию на основе эпоксидно-кремнийорганической смолы Т-111, низкомолекулярного полиамида Л-20 и наполнителя — окиси хрома или

нитрида бора. Клей предназначен для склеивания металлов и неметаллических материалов, работающих в интервале температур от —60 до 250 °С.

Клей отверждается при комнатной температуре и давлении 0,2—0,3 МПа в течение 48 ч. Допускается снятие давления через 24 ч с момента начала склеивания, прочность клеевых соединений при этом не снижается. Для ускорения процесса отверждения клеевые соединения можно прогреть при 80 °С в течение 4 ч или при 100 °С в течение 3 ч. Жизнеспособность клея — 4 ч. Прочность клеевых соединений на клее К-400 характеризуется следующими данными:

Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа в исходном состоянии	
при 20 °С	20—32
» 300 °С	2,6—3,0
» 400 °С	2,0—2,5
после старения при 200 °С в течение 200 ч при 20 °С	16

Клеи ЭДФ-13 и ЭДФ-13Т представляют собой эпоксидно-кремнийорганические композиции, отверждающиеся при 200 °С в течение 3 ч. Данные о прочности клеевых соединений стали 30ХГСА приведены ниже:

	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа			
	20 °С	250 °С	350 °С	400 °С
ЭДФ-13	14	2,5	2,0	2,0
ЭДФ-13Т	13,8	2,5	2,2	2,0

Клеевые соединения на клее ЭДФ-13 выдерживают воздействие температуры 350 °С в течение 250 ч, на клее ЭДФ-13Т—350 °С—300 ч [60]. Клеи применяются в приборостроении для склеивания магнитных материалов.

Клей ЭДФТ-50 близок по составу к клеям ЭДФ-13 и ЭДФ-13Т. Отверждение клея происходит при 200 °С в течение 8 ч. Клеевые соединения магнитная сталь ЮНДК-35ТБ + сталь Э способны выдерживать воздействие температуры 350 °С в течение 200 ч [60].

Клей ЭК-13 представляет эпоксидно-кремнийорганическую смолу, модифицированную органосиликатным материалом [60]. Клей отверждается без введения отвердителя при 250 °С в течение 3 ч. Разрушающее напряжение клеевых соединений стали 30ХГСА при сдвиге на этом клее (в МПа) характеризуется следующими данными:

Температура, °С	20	350	400	450	500
Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа	10	3	3,5	4,0	5,0

Клеевые соединения магнитная сталь ЮНДК-35ТБ + сталь Э выдерживают воздействие температуры 400 °С в течение 1000 ч.

Клей СКДА представляет собой композицию на основе эпоксидно-кремнийорганической смолы, отвердителя и порошкообразного наполнителя [61]. Отверждение клея можно проводить при 50 °С в течение 10 ч или при 100 °С в течение 4 ч. Клей имеет хорошую адгезию к различным металлическим и неметаллическим материалам. Применяется главным образом для склеивания металлов. Данные о прочности клеевых соединений стали 30ХГСА приведены в табл. I. 11.

Таблица I. 11. **Прочность клеевых соединений стали 30ХГСА на клее СКДА**

Склеиваемый материал	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа			
	20 °С	200 °С	300 °С	400 °С
Алюминиевый сплав Д16	6,5	3,3	2,5	2,0
Сталь Ст. 3	13	—	—	2,1
Сталь Ст. 3 + Д16	8	—	—	1,5
Алюминиевый сплав АМГ-6	8,8	—	—	1,5
Титан	7,5	3,7	2,7	2,5
Медь	7,0	2,5	2,5	1,6
Латунь	7,5	3,0	2,3	2,3

Клеевые соединения на клее СКДА выдерживают длительное воздействие температур до 420 °С. Данные по изменению прочности клеевых соединений стали 30ХГСА в процессе старения приведены в табл. I. 12.

Таблица I. 12. **Изменение прочности клеевых соединений стали 30ХГСА на клее СКДА в процессе старения**

Условия старения		Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа			
температура, °С	продолжительность, ч	20 °С	250 °С	300 °С	400 °С
Контрольные образцы		5,7	3,3	2,5	2,0
250	1000	2,5	1,8	—	—
300	1000	3,5	—	3,2	—
300	2000	2,6	—	2,8	—
325	100	2,0	—	2,1 *	—
350	50	1,5	—	1,8 **	—
420	25	3,2	—	—	2

* Испытано при 325 °С.
** Испытано при 350 °С.

Клей ВТ-200 представляет собой композицию на основе эпоксидно-кремнийорганической смолы, отвердителя и наполнителя

[61]. Отверждение клея происходит при 18—25 °C в течение 48 ч. По сравнению с другими клеями он имеет улучшенные эластические характеристики и может использоваться для создания вакуумплотных соединений материалов с различными термическими коэффициентами расширения (в электровакуумном приборостроении). Данные о прочности склеивания стекол К-8 и СО-49-2 после обработки клеевых соединений в вакууме $5{,}5 \cdot 10^{-7}$ кПа приведены ниже:

	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа			
	20 °C	100 °C	150 °C	300 °C
К-8	25	19	21	27
СО-49-2	16	15	20	20

Клей ТКМ-75 представляет собой композицию на основе эпоксидно-кремнийорганической смолы ТК-75 и малеинового ангидрида [62, с. 31]. Клей имеет следующий состав (в масс. ч.):

Смола ТК-75	100	Нитрид бора	30
Малеиновый ангидрид	30	Карбид титана	6,5

Карбид титана можно исключить из рецептуры клея, при этом количество нитрида бора должно быть увеличено до 70 масс. ч. Кроме того, допускается замена карбида титана на TiO_2, которая вводится в количестве 30—40 масс. ч. Жизнеспособность клея составляет при комнатной температуре не менее 24 ч. Отверждение клея происходит при 200 °C за 3 ч. Разрушающее напряжение при сдвиге клеевых соединений стали 30ХГСА составляет:

Температура, °C	20	100	150	200	250	300
Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа	20	14	12	5	3	1

Клеевые соединения выдерживают воздействие температуры 250 °C в течение 100 ч, при этом прочность снижается на 10—15%.

Клей применяется для приклеивания режущих частей при изготовлении различных инструментов.

Клей ТКС-75 подобен по составу клею ТКМ-75. Отличие заключается в том, что часть малеинового ангидрида заменена на пиромеллитовый диангидрид, который обеспечивает теплостойкостью клеевых соединений до 350 °C (вместо 300 °C для клея ТКМ-75). Клей имеет следующий состав (в масс. ч.):

Смола ТК-75	100	Нитрид бора	20
Пиромеллитовый диангидрид	25	Карбид титана	20
Малеиновый ангидрид	15		

Карбид титана можно заменять TiO_2 или нитридом бора, вводя их в количестве соответственно 15 и 30 масс. ч. Жизнеспособность готового к применению клея составляет при комнатной температуре 4—6 ч. Отверждение клея происходит при 200 °C в течение

3 ч. Давление при склеивании контактное. При склеивании стали 30ХГСА удается получить следующие значения разрушающего напряжение при сдвиге:

Температура, °C	20	100	150	200	250	300	350
Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа	18	16	14	8	5	3	1,5

Воздействие температуры 250 °C в течение 100 ч вызывает снижение прочности клеевых соединений на 5—10%.

Клей применяется при изготовлении различных инструментов [62, с. 32].

Клей Т-73 [62, с. 35] имеет теплостойкость до 300 °C. Отверждение клея происходит при 200 °C в течение 3 ч. Давление при склеивании контактное. Жизнеспособность клея — не менее 24 ч. Разрушающее напряжение при сдвиге клеевых соединений стали 30ХГСА составляет:

Температура, °C	20	100	150	200	250	300	350
Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа	18	18	17	13	8	5,5	2,5

После воздействия температуры 250 °C в течение 100 ч прочность клеевых соединений снижается на 3—5%.

Клей рекомендован для склеивания, приклеивания режущих частей в различных инструментах.

Клей Т-30 [62, с. 36] имеет теплостойкость до 400 °C. Отверждается клей при 200 °C в течение 3 ч. Давление при склеивании контактное. Жизнеспособность клея — не менее 4 ч. Разрушающее напряжение при сдвиге клеевых соединений стали 30ХГСА составляет:

Температура, °C	20	100	150	200	250	300	350	400
Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа	16	15	14	11,5	9	6,5	4	3

После старения при 250 °C в течение 100 ч прочность клеевых соединений снижается на 2—4%.

Клей применяется при изготовлении различных инструментов.

За рубежом получают термостойкие клеи на основе эпоксидно-новолачных и фенольно-кремнийорганических смол, например следующего состава [8, с. 48] (в масс. ч.):

Эпоксидно-новолачная смола Х-2638,3	100
Фенольно-кремнийорганическая смола	33,3
Пятиокись мышьяка	32
Алюминиевая пудра	126,7

Феноло-кремнийорганическая смола была получена при взаимодействии эквивалентных количеств дифенилолпропана и полиэтоксисилоксана. При склеивании этим клеем нержавеющей стали разрушающее напряжение при сдвиге равно 8 МПа при 315 °C и 5 МПа после старения при 315 °C в течение 200 ч.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Mittrop F.*, Kunststoffe», 1969, Bd. 59, № 10, S. 685—687.
2. *Wick C. H.*, «Machinery», 1968, v. 112, № 2894, p. 843—844.
3. *Кардашов Д. А.* Эпоксидные клеи. М., «Химия», 1973. 192 с.
4. *Коршак В. В.* Термостойкие полимеры. М., «Наука», 1969. 412 с.
5. Справочник по пластическим массам. Под ред. *Катаева В. М., Попова В. А., Сажина Б. И.* Изд. 2-е. Т. 2. М., «Химия», 1975. 568 с.
6. *Акутин М. С., Стальнова И. О., Меньшутин В. П.* В кн.: Новые материалы на основе эпоксидных смол, их свойства и области применения. Ч. 1. Л., ЛДНТП, 1974, с. 15—20.
7. *Сорокин М. Ф., Шодэ Л. Г., Стокозенко В. Н.* См. ссылку 6, с. 21—22; пат. США 3663651 (1972).
8. Treatise on Adhesion and Adhesives. Ed. by R. L. Patrick. V. 2. New York, Marcel Dekker, Inc., 1969. 532 p.
9. *Коршак В. В., Виноградова С. В.* и др., Пласт. массы, 1975, № 3, с. 74—75.
10. *Никонова С. Н., Голубенкова Л. И., Анисимова М. В.*, Пласт. массы, 1971, № 8, с. 43—44.
11. *Anderson C. C.*, Ind. Eng. Chem., 1968, v. 60, № 8, p. 80—87.
12. *Николаев В. М.* и др. В кн.: Современные клеи и склеивание пластмасс и металлов. Ч. 2. Л., ЛДНТП, 1971, с. 30—32.
13. *McKillip W. I.*, J. Brit. Interplanetary Soc., 1971, v. 24, № 11, p. 659—683.
14. Пат. США 3823095 (1974).
15. *Holland T.*, «Engineering», 1973, v. 213, № 9, p. 632—637.
16. *Reinhart T. I.*, Adhes. Age, 1973, v. 16, № 7, p. 35—41.
17. *Николаев А. Ф.* и др., Пласт. массы, 1965, № 4, с. 76—79.
18. *Николаев А. Ф., Тризно М. С., Петрова Л. А.*, Пласт. массы, 1966, № 8, с. 23—26.
19. Эпоксидно-новолачные блоксополимеры. Л., ЛТИ, 1971. 4 с. [Проспект ВДНХ СССР].
20. *Тризно М. С.* и др. В кн.: Современные клеи и склеивание пластмасс и металлов. Ч. 1. Л., ЛДНТП, 1971, с. 32—38.
21. *Беляев Ю. П., Тризно М. С., Николаев А. Ф.*, Пласт. массы, 1975, № 2, с. 7—10.
22. *Беляев Ю. П., Тризно М. С.* В кн.: Новые материалы на основе эпоксидных смол, их свойства и области применения. Ч. 2. Л., ЛДНТП, 1974, с. 38—41.
23. *Верхоглядова Т. Ю., Курицына А. А., Каркозов В. Г.* Там же, с. 64—66.
24. *Каркозов В. Г., Верхоглядова Т. Ю.* В кн.: Новые клеи и технология склеивания. М., МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1973, с. 65—68.
25. Treatise on Adhesion and Adhesives. Ed. by R. L. Patrick. V. 3. New York, Marcel Dekker, Inc., 1973. 240 p.
26. *Кейгл Ч.* Клеевые соединения. Пер. с англ. Под ред. Д. А. Кардашова. М., «Мир», 1969. 296 с.
27. *Knop A., Oelling R.* In: VI Konferencia o Lepeni kovov, «Intermetalbond 74». Bratislava, Dom techniky, 1974, p. 120—132.
28. *Saunders I. F., Very M. F., Serino I. F.*, J. Polymer Sci., 1967, A-1, v. 5, p. 1609.
29. *Eyeres P. I.*, J. Appl. Polymer Sci., 1971, v. 15, p. 3067—3088.
30. Пат. США 3717612 (1973).
31. *Сорокин М. Ф., Лялюшко К. А., Самойленко Л. М.* См. ссылку 6, с. 68—69.
32. *Hopp A., Martin M., Sierk U.*, «Plaste u. Kautschuk», 1973, Bd. 20, № 11, S. 829—831.
33. Chem. Week, 1965, v. 97, № 5, p. 47.
34. Пат. США 3547885 (1970).
35. Фр. пат. 2093383 (1973).
36. Пат. США 3631150 (1971).
37. Англ. пат. 1054930 (1970).
38. Авт. свид. СССР 204573; Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1967, № 22, с. 71.
39. Пат. США 3624032 (1967).
40. *Barie W. P., Franke N. W.*, Adhes. Age, 1971, v. 14, № 10, p. 36—39.
41. *Жинкина Л. Н.* и др., Пласт. массы, 1969, № 4, с. 28—29.
42. *Каждан Г. И.* и др., Пласт. массы, 1974, № 6, с. 39—40.
43. *Dauksys R. J.*, «SAMPE Quarterly», 1973, v. 5, № 1, p. 1—12.
44. *Ehren I. R., Dwors C. E., Higgins W. A.*, Adhes. Age, 1968, v. 11, № 11, p. 22—29.
45. *Баженова Т. С.* и др., Пласт. массы, 1972, № 8, с. 11—13.
46. Англ. пат. 1010204 (1965).
47. Пат. ФРГ 2204845 (1973).
48. Авт. свид. СССР 255553; Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товари. знаки, 1969, № 39, с. 93.
49. *Корнеев Н. Н., Попов А. Ф., Кренцель Б. А.* Комплексные металлоорганические катализаторы. Л., «Химия», 1969, с. 81—85.
50. «Resin News», 1971, v. 11, № 7, p. 3.
51. *Петрова А. П.* Клей ВК-28. Информлисток ВИМИ № 75-0084. 1975; *Петрова А. П., Рогов Н. С., Мехницкий А. В.*, «Вестник машиностроения», 1975, № 6, с. 72—73.
52. Adhes. Age, 1966, v. 9, № 12, p. 12.
53. Adhes. Age, 1968, v. 11, № 3, p. 12.
54. Adhes. Age, 1970, v. 13, № 12, p. 10.
55. Пат. США 3793285 (1972).
56. *Клокова Н. П., Волчек А. В.* «Тензодатчики» (по материалам зарубежиой печати). М., ОНТИ ЦАГИ, 1973, № 401. 220 с.
57. *Черняк К. И.* Неметаллические материалы в судовой электро- и радиотехнической аппаратуре, Л., «Судостроение», 1966. 560 с.
58. *Попилов Л. Я.* Новые материалы в судостроении. Л., «Судостроение», 1972. 624 с.
59. *Кудишина В. А., Иванова З. Г.*, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1969, № 1, с. 34—42.
60. *Серова Т. Н.* и др. См. ссылку 22, с. 61—64.
61. *Пахомов В. И.* и др. В кн.: Клеи и соединения на их основе. Ч. 1. М., МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1970, с. 107—111.
62. *Петрова А. П., Коротков Ю. В.* Основные технологические и организациоиные рекомендации по применению клеев для склеивания инструмента. М., ВИМИ, 1975. 76 с.
63. *Афанасьева А. Н.* и др. В кн.: Клеи и их примеиение в техиике. Л., ЛДНТП, 1975, с. 15—20.
64. Mater. Eng., 1973, v. 77, № 5, p. 60—62.
65. *Бляхман Е. М.* и др. В кн.: Состояние и перспективы производства и примеиеиия эпоксидных смол и материалов иа их основе. Ч. 1. Л., ЛДНТП, 1969, с. 24—29.
66. *Баженова Т. С.* и др., Пласт. массы, 1976, № 5, с. 13—14.

Глава 2

Клеи на основе фенолоформальдегидных смол

В качестве основы термостойких клеев можно использовать как новолачные, так и резольные смолы, причем резольные смолы используют гораздо чаще [1, с. 33; 2, с. 22].

В процессе отверждения при нагревании фенолоформальдегидных смол резольного типа проходит их дальнейшая конденсация, катализаторами которой могут служить кислоты, а также серно-, фосфорно- и солянокислые соли аммония; их вводят в клеевые композиции в количестве 0,1—5% [3]. При использовании в качестве основы клеев новолачных фенолоформальдегидных смол отверждение осуществляют с помощью гексаметилентетрамина, который вводят в количестве от 5 до 12%.

Наличие бензольных ядер в фенолоформальдегидных смолах обеспечивает им стойкость к термодеструкции, а наличие гидроксильных групп — высокую адгезию к металлам и неметаллическим материалам.

Весьма интересным является использование в качестве основы термостойких клеев фенолоформальдегидных смол, содержащих карборановые группы. Карборансодержащие олигомеры резольного типа получают путем взаимодействия карборансодержащих двухатомных фенолов с формальдегидом в присутствии катализаторов основного типа. Эти олигомеры отверждаются при нагревании до 200—220 °C [4] и отличаются очень высокой термической стойкостью. Потери массы при термическом старении при 350 °C в течение 1000 ч у отвержденного карборансодержащего олигомера практически отсутствуют, тогда как обычные фенолоформальдегидные смолы в этих условиях деструктируют полностью. Результаты термогравиметрического анализа и изотермического старения при 350 °C карборансодержащей фенолоформальдегидной смолы приведены на рис. II.1.

Использование карборансодержащих фенолоформальдегидных смол позволяет получить клеевые композиции, способные длительно работать при 350—500 °C; при этом прочность клеевых соединений не изменяется [5]. Данные о прочности клеевых соединений стали 30ХГСА на клее на основе карборансодержащей фенолоформальдегидной смолы приведены в табл. II.1.

Таблица II.1. **Прочность клеевых соединений стали 30ХГСА на клее на основе карборансодержащей фенолоформальдегидной смолы**

Режим старения: температура, °C	Режим старения: продолжительность, ч	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа: 20 °C	400 °C	500 °C	600 °C
До старения	—	12	13	12	9
350	10 000	11,5	12	—	—
400	1 000	12,3	12,7	—	—
500	500	11,6	—	11,8	—

Адгезионные и когезионные свойства, а следовательно, и клеящая способность фенолоформальдегидных смол зависят от природы катализатора, применяемого в процессе их синтеза, фракционного состава смолы, природы растворителя и других факторов

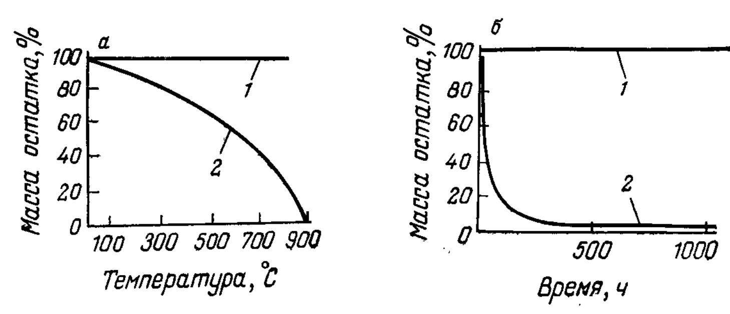


Рис. II.1. Результаты термогравиметрического анализа (*а*) и изотермического старения при 350 °C (*б*) карборансодержащей фенолоформальдегидной смолы (*1*) и обычной фенолоформальдегидной смолы (*2*).

[6]. Наибольшую прочность клеевых соединений обеспечивают смолы, синтезированные с аммиачным катализатором. Данные о влиянии катализатора на прочность клеевых соединений стали 30ХГСА приведены в табл. II.2.

Таблица II.2. **Влияние катализатора поликонденсации фенолоформальдегидных смол на прочность клеевых соединений стали 30ХГСА**

Катализатор	Марка смолы	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа: 20 °C	100 °C	200 °C	300 °C	425 °C
Гидрат окиси бария	ВИАМ-Б	6,5	5,1	4,7	4,1	2,4
Раствор аммиака	ИФ	6,1	9,4	8,8	4,9	2,6
	Резол-300	8,0	9,8	5,3	2,6	2,2
Едкий натр	Опытная	4,2	3,6	3,3	4,1	1,1

На примере резольной смолы ИФ было исследовано влияние молекулярной массы смол на их клеящие свойства. Смола предварительно была разделена на 4 фракции путем последовательного их осаждения водой из сильноразбавленного раствора смолы ИФ в спирте. Лучшими клеящими свойствами обладают смолы с молекулярной массой 300—500 (табл. II.3).

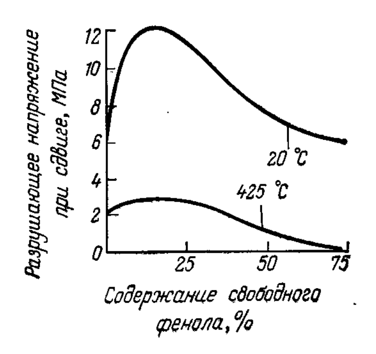


Рис. II.2. Зависимость разрушающего напряжения при сдвиге клеевых соединений стали 30ХГСА на резольной смоле от содержания в ней свободного фенола.

Недостаточная прочность клеевых соединений, выполненных самой высокомолекулярной смолой (I фракция), может быть объяснена снижением адгезионной прочности за счет уменьшенного содержания метилольных групп и плохого смачивания склеиваемых поверхностей вследствие неплавкости смолы. Применение для склеивания наиболее низкомолекулярной фракции (IV) приводит к снижению термостойкости и прочности клеевых соединений, по-видимому, в связи с недостаточной когезионной прочностью.

Таблица II.3. **Зависимость прочности клеевых соединений стали 30ХГСА от молекулярной массы фенолоформальдегидной смолы**

Фракция смолы	Продолжительность конденсации при 160 °С, с	Содержание гидроксильных групп, %	Молекулярная масса	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа					
				−60 °С	20 °С	100 °С	200 °С	300 °С	425 °С
I	75	16,62	660	7,5	7,0	8,2	6,3	3,2	2,2
II	105	17,06	548	6,8	8,0	8,4	9,8	5,9	2,2
III	180	17,74	332	7,8	8,7	10,9	10,9	9,6	2,0
IV	600	19,07	233	9,2	7,9	10,9	4,4	1,5	1,1

Как известно, в состав фенолоформальдегидных смол входит свободный фенол, непрореагировавший в процессе синтеза, который так же влияет на клеящие свойства смолы. При исследовании смолы ИФ, предварительно освобожденной от оставшегося после синтеза свободного фенола путем переосаждения водой из спиртового раствора, было показано (рис. II.2), что введение в смолу

до 25% фенола значительно повышает прочность клеевых соединений при температуре испытания 20 °С. Увеличение содержания фенола более 25% резко снижает прочность, что, по всей вероятности, связано с уменьшением когезионной прочности. Таким образом, наличие в фенолоформальдегидных смолах свободного фенола положительно сказывается на их свойствах.

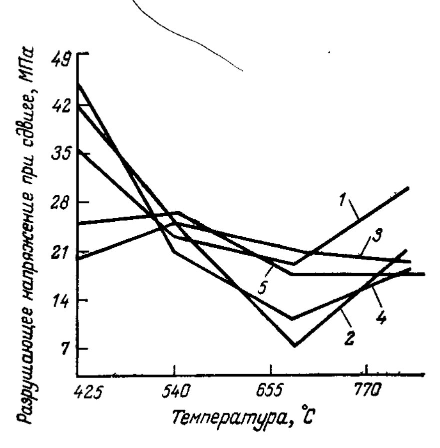


Рис. II.3. Зависимость разрушающего напряжении при сдвиге клеевых соединений на наполненных фенольных клеях от температуры:

1 — $SrCO_3$, обработанная HF; *2* — $SrCO_3$, не обработанная; *3* — CuO; *4* — CoO; *5* — порошок нержавеющей стали.

Недостатком отвержденных фенолоформальдегидных смол является повышенная хрупкость. Для повышения эластических характеристик систем их модифицируют различными соединениями, содержащими реакционноспособные группы. Для модификации применяют каучуки, эпоксидные смолы, поливинилацетали. Модификация, однако, приводит к снижению термостойкости. Наибольшей термостойкостью характеризуются фенолоэпоксидные смолы.

В качестве пластификаторов фенольных смол можно использовать полимеры на основе фосфонитрилхлоридов [7, с. 81] и различные полигидроксиароматические соединения. Эти материалы имеют хорошую адгезию и, по всей вероятности, не снижают термостойкости клеящих систем. Кроме того, они придают материалам огнестойкость.

Весьма часто фенолоформальдегидные смолы сочетают с элементоорганическими соединениями, что позволяет получить термостойкие клеи с исключительными свойствами.

На свойства клеев влияет природа наполнителя. В качестве наполнителей клеев на основе фенолоформальдегидных смол применяют карбонат стронция, окись меди, окись кобальта, порошкообразную нержавеющую сталь [8]. Данные о влиянии различных наполнителей на свойства фенолоформальдегидных клеев приведены на рис. II.3. Интересно отметить, что при температуре испытания порядка 800 °С прочность клеевых соединений на клеях с различными наполнителями примерно одинакова. Наименьшей прочностью обладают клеевые соединения при температуре

испытания 680 °C. При повышении температуры от 680 до 800 °C прочность клеевых соединений возрастает, что можно считать специфическим явлением для фенолоформальдегидных клеев.

КЛЕИ НА ОСНОВЕ НЕМОДИФИЦИРОВАННЫХ ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

Как уже говорилось выше, отвержденные фенолоформальдегидные смолы характеризуются повышенной хрупкостью, поэтому немодифицированные смолы в качестве основы термостойких клеев применяются редко. Имеются сведения о применении таких клеев в тензометрии для приклеивания тензодатчиков. Примерами могут служить клеи марок РС-6 (Япония), PR 9243-46 (Голландия) и ВС 6035 (ФРГ). Склеивание осуществляют при 120—180 °C и давлении 0,35—0,7 МПа в течение 5—6 ч. Клеевое соединение в тензодатчиках работает при 150 °C длительно и при 260 °C кратковременно. Предельная деформация клеев при 20 °C составляет 2 %, при —196 °C — 0,5 % [9, с. 39].

При нанесении композиции из фенолоформальдегидной смолы, дициандиамида хелатов меди на стеклянную ткань получают исключительно термостойкий пленочный клей, который отверждается при 165 °C в течение 30 мин.

КЛЕИ НА ОСНОВЕ ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАУЧУКАМИ (ФЕНОЛОКАУЧУКОВЫЕ КЛЕИ)

Введение в фенолоформальдегидные смолы различных каучуков (бутадиен-нитрильных, натурального, метилвинилпиридинового и др.) резко повышает эластические характеристики систем, однако существенно снижает их термостойкость, поэтому большинство фенолокаучуковых клеев не может рассматриваться как термостойкие. Однако введение в фенолокаучуковые клеи термостойких наполнителей, например асбеста, позволяет обеспечить их работоспособность при 300 °C. Недостатком клеев этого класса является необходимость применения высокой температуры и давления при склеивании.

Клей ВК-13 является одним из самых термостойких фенолокаучуковых клеев [1, с. 90]. Его получают на основе фенолоформальдегидной смолы Резол-300 и бутадиен-нитрильного карбоксилсодержащего каучука с наполнителем — асбестом. Клей готовят на месте потребления из двух компонентов. Срок хранения готового к применению клея — 24 ч. Клей отверждается при 200 °C и давлении 0,6—0,8 МПа в течение 2 ч. Клей можно применять как в жидком виде, так и в виде неармированной пленки. Его используют как для закрытых соединений, так и для сотовых конструкций с неметаллическим заполнителем. Данные о прочности

клеевых соединений стали 30ХГСА на клее ВК-13 приведены ниже [11]:

	20 °C	200 °C	300 °C
Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа	20	9,5	4,5
Разрушающее напряжение при равномерном отрыве, МПа	13,4	7,2	4,4
Разрушающее напряжение при равномерном отрыве образцов сотовой конструкции, МПа	2,8	1,3	1,0
Прочность при неравномерном отрыве, Мн/м	450	150	80

Клеевые соединения характеризуются хорошей водо- и тропикостойкостью, стойкостью к действию различных сред и выдерживают воздействие температур до 300 °C в течение длительного времени. Данные о стойкости к старению клеевых соединений стали 30ХГСА на клее ВК-13 приведены в табл. II.4.

Таблица II.4. **Прочность клеевых соединений стали 30ХГСА на клее ВК-13 после старения при повышенных температурах**

Температура старения, °C	Продолжительность старения, ч	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа				Прочность при неравномерном отрыве, МН/м			
		20 °C	200 °C	250 °C	300 °C	20 °C	200 °C	250 °C	300 °C
200	0	21,7	8,0	—	—	570	210	—	—
	1000	21,8	14,2	—	—	290	80	—	—
	2000	17,1	11,9	—	—	180	80	—	—
	3000	15,5	8,1	—	—	120	80	—	—
	5000	8,7	5,6	—	—	—	—	—	—
250	0	21,7	—	7,3	—	570	—	160	—
	500	14	—	9,0	—	100	—	50	—
	1000	9,3	—	4,5	—	80	—	50	—
	1500	6,2	—	3,0	—	80	—	50	—
	2000	—	—	—	—	70	—	40	—
300	0	21,7	—	—	3,7	430	—	—	70
	50	14,6	—	—	6,7	60	—	—	50
	100	14,1	—	—	6,2	60	—	—	50
	500	8,5	—	—	4,0	30	—	—	30
	1000	6,3	—	—	3,0	30	—	—	20

Клей КПФ-250 представляет собой однокомпонентный фенолокаучуковый клей [12]. При воздействии повышенных температур до 200 °C не выделяются летучие продукты, при 300 °C их количество составляет не более 2,0 %. Клей рекомендован для склеивания металлов и неметаллических материалов. Отверждение происходит при 180 °C в течение 3 ч. Клеевые соединения

выдерживают воздействие температуры 250 °С в течение 2000 ч практически без изменения прочности. Данные об изменении прочности клеевых соединений алюминиевого сплава на клее КПФ-250 приведены на рис. II. 4.

Клей допускает обработку. Клеевые соединения на клее КПФ-250 можно обрабатывать в расплавленном припое при 260—270 °С, что очень важно для фольгированных диэлектриков.

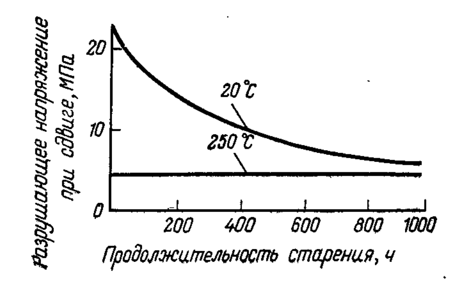


Рис. II. 4. Зависимость разрушающего напряжения при сдвиге клеевых соединений алюминиевого сплава на клее КПФ-250 от продолжительности старения при 250 °С.

В отличие от других клеев клей КПФ-250 обладает гальваностойкостью, высокими диэлектрическими показателями, стойкостью к атмосферным воздействиям.

Таблица II. 5. **Прочность клеевых соединений алюминиевого сплава, полученных с применением продукта совмещения смолы ФПФ и каучука СКН-40 в соотношении 1 : 1**

Температура старения, °С	Продолжительность старения, ч	Разрушающее напряжение при сдвиге при 250 °С, МПа
До старения	—	3—3,5 *
200	200 400 600	4,5—5 4—5 4—5
250	200 400 600	4,5—5 4—5 4—5
300	200	3,5—4

* При 20 °С — 14—15 МПа, при 200 °С — 3—3,5 МПа.

Клеи на основе смолы ФПФ. Для создания термостойких фенолокаучуковых клеев используют полимеры, получаемые на основе олигомеров замещенного фенола, содержащие в цепи 10—14 замещенных винилацетиленовыми радикалами бензольных колец, в частности термореактивную смолу марки ФПФ, содержащую большое количество метилольных групп и способную отверждаться при нагревании [13]. При совмещении смолы ФПФ с каучуком СКН-40 в соотношении 1 : 1 и 2 : 1 получают клеевые композиции, отверждающиеся при 200—205 °С. Данные о прочности клеевых соединений алюминиевого сплава, выполненных с помощью продуктов совмещения смолы ФПФ и каучука СКН-40 в соотношении 1 : 1, приведены в табл. II. 5.

Введение в полимер на основе замещенного фенола нитрильных групп и последующее совмещение его с каучуком СКН-40 позволяет получить еще более термостойкий клей. Разрушающее напряжение при сдвиге клеевых соединений алюминиевого сплава на этом клее составляет 17 МПа при 20 °С и 3,5 МПа при 300 °С. После воздействия температур 250 и 300 °С в течение 1000 ч разрушающее напряжение при сдвиге при температуре старения составляет 4 МПа.

КЛЕИ НА ОСНОВЕ ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАЛЯМИ

Модификация фенолоформальдегидных смол поливиниацеталями позволяет получить клеи с высокими прочностными и эластическими характеристиками. Кроме того, практически все клеи этой группы являются однокомпонентными, что весьма удобно для потребителей. К сожалению, такая модификация приводит к резкому снижению термостойкости композиции, в связи с чем большинство клеев такого типа способны работать при температурах, не превышающих 60—80 °С, и рассматриваться в данной книге не будут. Наиболее термостойким клеем является клей БФР-2 [14].

Клей БФР-2 представляет собой композицию на основе смолы ФР-200, модифицированной поливинилбутиральфурфуралем. Клей имеет хорошую адгезию к различным металлам и неметаллическим материалам. Он представляет собой жидкость с вязкостью не более 90 с по вискозиметру ВЗ-1. Растворителем клея служит спирт. Отверждается клей при 180 °С в течение 1 ч. В соответствии с ГОСТ 12172—74, клеевые соединения стали 30ХГСА на клее БФР-2 должны иметь разрушающее напряжение при сдвиге не менее 17 МПа при 20 °С и 4 МПа при 200 °С.

Клеевые соединения выдерживают воздействие температуры 200 °С в течение 900 ч, при этом прочность при сдвиге при 200 °С практически не изменяется (рис. II. 5).

Термостойкость клеев на основе фенолоформальдегидных смол, модифицированных поливинилацеталями, можно повысить, вводя в их состав элементоорганические соединения, в частности алкоксисиланы. Примерами таких клеев являются клеи ВС-10Т и ВС-350. Преимущества этих клеев — высокая термостойкость и

небольшое давление при склеивании, основной их недостаток — низкая водостойкость.

Клей ВС-10Т [15] представляет собой фенолокремнийорганическую композицию, модифицированную ацеталями, не содержащую наполнителя. Выпускается промышленностью в готовом для применения виде. Отверждение клея происходит при 180 °С и

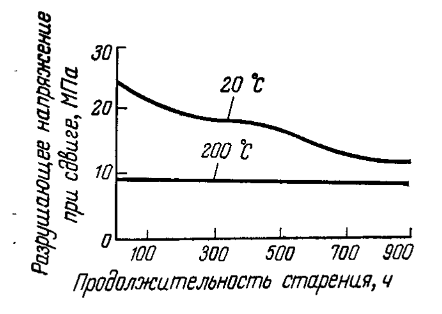


Рис. II. 5. Зависимость разрушающего напряжения при сдвиге клеевых соединений алюминиевого сплава на клее БФР-2 от продолжительности старения при 200 °С.

давлении 0,065—0,3 МПа в течение 2 ч. Прочность клеевых соединений стали 30ХГСА на клее ВС-10Т характеризуется следующими данными:

Температура, °С	—60	20	200	300	350	400
Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа	14,3	20	9	6	4	1,5

При комнатной температуре разрушающее напряжение при равномерном отрыве составляет 64,5 МПа, прочность при неравномерном отрыве — 110 Мн/м. Клеевые соединения выдерживают воздействие температуры 200 °С в течение 200 ч и 300 °С в течение 5 ч. Данные о прочности клеевых соединений стали 30ХГСА после старения приведены в табл. II. 6.

Таблица II.6. **Прочность клеевых соединений стали 30ХГСА на клее ВС-10Т после старения**

Температура старения, °С	Продолжительность старения, ч	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа		
		20 °С	200 °С	300 °С
До старения	—	20	9,0	6,0
200	200	18,1	11,0	—
300	5	10,3	—	6,7

Клей ВС-350 [15] представляет собой однокомпонентную фенолокремнийорганическую композицию, модифицированную фурфуральацеталями, не содержащую наполнителя. Клей отверждается при 200 °С и давлении 0,065—0,3 МПа в течение 2 ч. Клеевые

Таблица II.7. **Прочность клеевых соединений стали 30ХГСА на клее ВС-350 после термостарения**

Температура старения, °С	Продолжительность старения, ч	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа		
		20 °С	200 °С	350 °С
До старения	—	18,5	12,0	6,5
200	200	13,9	10,9	—
350	5	5,9	—	6,8

соединения стали 30ХГСА на клее ВС-350 имеют следующие показатели разрушающего напряжения при сдвиге:

Температура, °С	—60	20	200	300	350	400
Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа	14	18,5	12	8,5	6,5	2,8

Разрушающее напряжение клеевых соединений стали 30ХГСА при равномерном отрыве составляет 36 МПа при 20 °С и 7 МПа при 350 °С, прочность при неравномерном отрыве при 20 °С равна 140 МН/м. Данные о стойкости клеевых соединений к старению при 200 и 300 °С приведены в табл. II. 7.

КЛЕИ НА ОСНОВЕ ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Фенолокремнийорганические клеи получают на основе продуктов совмещения фенольных смол с кремнийорганическими соединениями следующей формулы:

$$\left[-O-\underset{R}{\overset{R}{Si}}-O-\underset{R}{\overset{R}{Si}}-O-C_6H_4-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-C_6H_4-O-\right]_n$$

В качестве основы фенолокремнийорганических композиций можно применять фенолоформальдегидные смолы как резольного, так и новолачного типа. Весьма перспективно использование карборансодержащих резолов. Введение в состав фенолоформальдегидной смолы карборановых групп положительно сказывается на термостабильности клеевых соединений, выполненных фенолокремнийорганическими клеями [16]. Прочность клеевых соединений при комнатной температуре при этом снижается, причем это снижение прямо пропорционально содержанию бора и может быть объяснено повышением хрупкости систем, а также стерическими затруднениями, имеющими место при отверждении систем, содержащих карборановые группы. Введение в состав смолы 30% бора позволяет получить клеевые композиции, прочность которых практически не снижается после старения при 400 °С в течение 1000 ч.

Данные по изменению прочности в процессе старения клеевых соединений стали 30ХГСА на системах с различным содержанием бора приведены в табл. II.8, а данные о потере массы этими композициями — на рис. II.6.

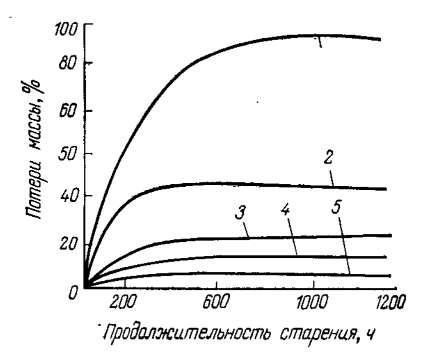


Рис. II.6. Зависимость потерь массы фенолокремнийорганическими клеевыми композициями в процессе старения при 350 °С от содержания бора в фенолоформальдегидной смоле:

1 — 0; *2* — 14%; *3* — 20%; *4* — 24%; *5* — 29%.

На основе продуктов совмещения фенольных смол с титансодержащими кремнийорганическими смолами удается получить клеи, способные работать при температурах до 1200 °С [17].

Таблица II.8. **Влияние содержания бора в резольной смоле на прочность клеевых соединений стали 30ХГСА, выполненных фенолокремнийорганическим клеем**

Содержание бора в резольной смоле, %	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа						
	до старения			после старения			
				при 350 °С в течение 500 ч		при 400 °С в течение 1000 ч	
	20 °С	350 °С	400 °С	20 °С	350 °С	20 °С	400 °С
0	18,0	8,0	7,5	0	0	0	0
14	15,3	12,3	8,7	11,5	11,3	3,2	3,0
20	13,0	12,2	9,0	10,3	10,7	5,1	4,8
24	12,3	12,3	11,8	10,5	11,7	5,8	5,7
29	11,0	12,8	13,0	11,3	11,9	12,6	12,7

На свойства фенолокремнийорганических клеев влияют физико-механические и химические свойства фенолоформальдегидных смол [16]. Установлено, что продолжительность поликонденсации фенолоформальдегидной смолы оказывает непосредственное влияние на клеящие свойства клеевых композиций:

Продолжительность поликонденсации при 160 °С, с	Разрушающее напряжение при сдвиге клеевых соединений стали 30ХГСА, МПа: 20 °С	400 °С
150—170	9,8	3,0
233	15,7	6,9
307	18,4	6,9

Влияние молекулярной массы фенолоформальдегидной смолы на клеящие свойства фенолокремнийорганических клеев типа ВК-18 было исследовано на примере смолы, являющейся основой. Смола была разделена на 5 фракций методом дробного осаждения водой из сильно разбавленного спиртового раствора. Из каждой фракции готовили образец клея и исследовали его клеящую способность. Данные по влиянию молекулярной массы фенолоформальдегидной смолы на свойства и прочность клеевых соединений стали 30ХГСА на фенолокремнийорганическом клее приведены в табл. II.9 и на рис. II.7.

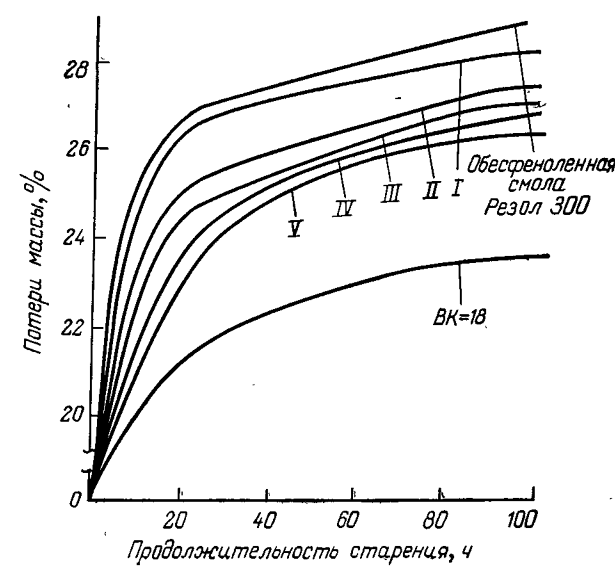


Рис. II.7. Зависимость потерь массы фенолокремнийорганическими клеевыми композициями от продолжительности старения при 300 °С.

Таблица II.9. **Влияние молекулярной массы фенолоформальдегидной смолы на свойства фенолокремнийорганического клея**

Смола	Молекулярная масса	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа		Прочность при неравномерном отрыве, МН/м	
		20 °С	400 °С	20 °С	275 °С
Исходная смола	745	18,4	6,9	170	150
Переосажденная смола	820	14,7	6,5	120	120
I фракция	1080	6,6	3,1	30	30
II фракция	720	6,9	3,7	30	30
III фракция	460	12,6	5,0	50	50
IV фракция	310	14,0	5,0	80	60
V фракция	280	14,8	4,7	110	80

Молекулярная масса фенолоформальдегидной смолы влияет на термостойкость фенолокремнийорганических клеев — с уменьшением молекулярной массы смолы прочность и термостойкость клеевых соединений возрастает, однако лучшие свойства имеет клей, приготовленный на нефракционированной смоле.

В качестве наполнителей фенолокремнийорганических клеев применяют асбест, порошки окислов металлов, но особенно эффективными являются соединения мышьяка, в частности пятиокись мышьяка [18]. Силоксановые группы кремнийорганического соединения, по-видимому, вступают в реакцию с соединением мышьяка и образуют связь Si—O—As. Прочность клеевых соединений на фенолокремнийорганических клеях повышается, если в качестве наполнителя клеи содержат алюминиевый порошок. Кроме того, клеи, содержащие этот наполнитель, имеют более низкую энергию активации окисления. Повышение прочности клеевых соединений и снижение энергии активации окисления свидетельствует о том, что между металлом и смолой происходит химическое взаимодействие, характер которого установить пока не удалось.

На свойства клеевых соединений оказывает влияние и дисперсность наполнителя. На примере клея ВК-18 было показано, что оптимальные свойства удается получить при использовании в качестве наполнителя алюминиевого порошка с величиной частиц 50 мкм [16]. Изменение дисперсности наполнителя как в сторону уменьшения, так и в сторону увеличения приводит к снижению прочности клеевых соединений при комнатной температуре:

Средний размер частиц алюминиевого порошка, мкм	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа	
	20 °C	400 °C
15	13,0	5,3
50	18,2	6,9
80	14,1	6,7
100	12,7	7,5

Фенолокремнийорганические клеи чаще применяют в жидком виде, но иногда на их основе получают пленочные материалы. Свойства некоторых клеев представлены ниже.

Клей ВК-8 [1, с. 214; 15] представляет собой фенолокремнийорганическую композицию, модифицированную каучуком. Наполнителем клея является волокнистый асбест. Клей отверждается при 200 °C и давлении 0,3—0,8 МПа в течение 3 ч.

Клеевые соединения стали 30ХГСА на этом клее характеризуются следующими значениями прочности:

Температура, °C	—60	20	350	400	750	1000
Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа	14,3	15,5	5,5	3,5	2,1	1,2

Разрушающее напряжение при равномерном отрыве клеевых соединений при 20 °C составляет 21,4 МПа, прочность при неравномерном отрыве — 150 МН/м.

Клей имеет высокую адгезию к термостойким стеклотекстолитам, графиту и теплозащитным материалам.

Клей ВК-18 [19, 20] представляет собой фенолокремнийорганическую композицию, одним из компонентов которой является гидроксилсодержащий титансодержащий элементоорганический продукт. Наполнителем клея является алюминиевый порошок. От других фенолокремнийорганических клеев клей ВК-18 отличается хорошими технологическими свойствами и повышенной прочностью. Высокая текучесть материала позволяет проводить склеивание при небольших давлениях. Отверждение клеевых соединений происходит при 180 °C и давлении 0,03—0,2 МПа в течение 3 ч.

Данные о прочности клеевых соединений различных материалов приведены в табл. II. 10.

Таблица II. 10. **Прочность клеевых соединений различных материалов на клее ВК-18**

Склеиваемые материалы	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа						Разрушающее напряжение при равномерном отрыве, МПа	
	−60 °C	20 °C	350 °C	400 °C	500 °C	600 °C	20 °C	300 °C
Сталь 30ХГСА	15,9	17,0	11,5	9,5	6,5	4,5	30	10,5
Нержавеющая сталь 1Х18Н9Т	—	16,5	10,5	8,4	6,0	4,0	—	—
Титановый сплав ОТ-4	—	14,0	8,4	7,0	4,5	3,0	29,5	9,8
Алюминиевый сплав Д-19	—	12,1	7,9 *	—	—	—	28	9,5
Стеклопластик СК9ФА	—	8,7	5,6 *	—	—	—	—	—

* Температура испытания 300 °C.

Клей характеризуется повышенной по сравнению с другими клеями на основе элементоорганических соединений прочностью при неравномерном отрыве, которая составляет 250 МН/м.

Клеевые соединения на клее ВК-18 способны длительно работать при температурах до 250 °C и кратковременно при 600 °C. Высокая термостойкость клеевых соединений сохраняется после хранения образцов в течение 12 месяцев в складских условиях и в условиях тропического климата: разрушающее напряжение при сдвиге при 400 °C составляет 8,0—9,5 МПа.

Клей ВК-18 водо- и тропикостоек, обладает хорошей вибростойкостью и высокой длительной прочностью (клеевые соединения при нагрузке 14 МПа не разрушаются в течение 500 ч). Данные об изменении прочности клеевых соединений стали 30ХГСА на клее ВК-18 при воздействии различных факторов, а также данные об их вибро- и длительной прочности приведены в табл. II. 11 и II. 12.

В процессе старения клея ВК-18 при 250—350 °С (рис. II. 8) при 300 °С через 100 ч наблюдаются значительные потери массы (до 27%), а при 350 °С через 500 ч клей деструктирует почти на 50%. Разрушающее напряжение при сдвиге клеевых соединений стали 30ХГСА после старения при 300 °С в течение 100 ч и при 350 °С в течение 20 ч составляет 5—7 МПа.

Таблица II. 11. **Влияние различных факторов на прочность соединений стали 30ХГСА на клее ВК-18**

Воздействующий фактор	Продолжительность воздействия	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа			
		20 °С	400 °С	20 °С	400 °С
		в исходном состоянии		после воздействия	
Вода	30 сут	16,7	7,5	14,5	8,3
Циклическое воздействие температур от −60 до +250 °С	15 циклов	16,5	7,5	14,0	5,5
Тропический климат	30 сут	16,7	6,6	13,0	6,5
Бензин	5 сут	17,9	6,0	15,0	6,1
Ацетон	5 сут	16,4	6,0	15,0	6,1
Топливо Т-1	5 сут	16,4	7,1	13,9	6,6
Масло МК-8	5 сут	16,4	7,1	15,7	6,5

Таблица II. 12. **Длительная прочность и вибропрочность клеевых соединений стали 30ХГСА на клее ВК-18**

Длительная прочность			Вибропрочность		
температура испытания, °С	напряжение сдвига, МПа	время разрушения, ч	температура испытания, °С	напряжение сдвига, МПа	число циклов до разрушения *
20	14	500 *	20	10	10^4
200	9	215		8	10^5
	8	278		6,5	10^6
				5,5	10^7**
400	5	0,67		8,7	10^4
	3	2	200	7,2	10^5
				6,0	10^6
				5,0	10^7**

* Разрушение во всех случаях когезионное.
** Образцы не разрушились.

Клей ВК-18 может быть использован для склеивания сотовых конструкций, обеспечивая высокую прочность и способность работать при температурах до 500 °С. Разрушающее напряжение при

равномерном отрыве соединений сотовой конструкции составляет 5,5 МПа при 20 °С, 2,2 МПа при 300 °С и 1,5 МПа при 500 °С.

Клей **ВК-18М** близок по своему составу к клею ВК-18 и отличается от него тем, что содержит термостабилизирующую добавку

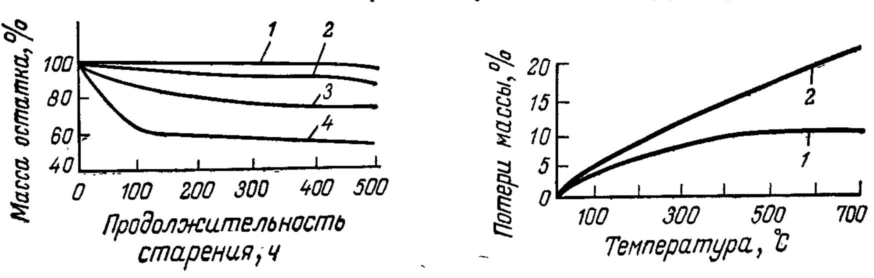


Рис. II. 8. Зависимость потерь массы клеем ВК-18 от продолжительности старения при 200 (*1*), 250 (*2*), 300 (*3*) и 350 °С (*4*).

Рис. II. 9. Зависимость потерь массы клеями ВК-18М (*1*) и ВК-18 (*2*) от температуры.

[20]. По сравнению с клеем ВК-18 и другими элементоорганическими клеями клей ВК-18М может длительно работать при повышенных температурах без снижения прочности клеевых соединений. Отверждение клея происходит при 200 °С и давлении 0,03—0,2 МПа в течение 3 ч.

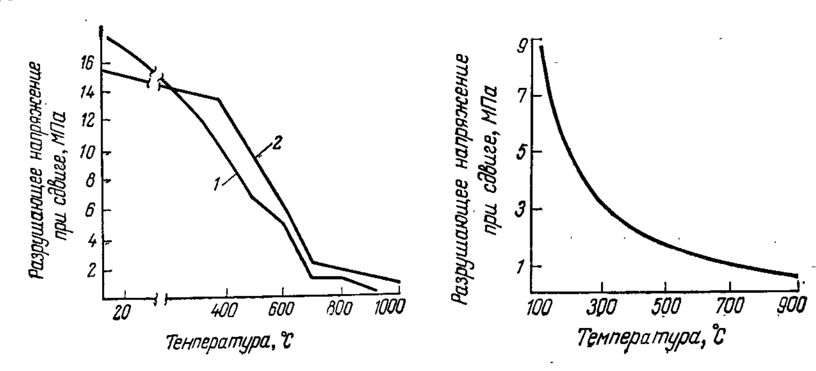


Рис. II. 10. Зависимость разрушающего напряжения при сдвиге клеевых соединений стали 30ХГСА на клеях ВК18 (*1*) и ВК-18М (*2*) от температуры.

Рис. II. 11. Изменение прочности клеевых соединений стали Х18Н9Т на клее ФФК при нагревании.

Сравнительные данные по потерям массы клеями ВК-18 и ВК-18М при нагревании приведены на рис. II. 9. При нагревании клея ВК-18М до 700 °С потери массы не превышают 10%.

Клеевые соединения на клее ВК-18М способны выдерживать воздействие температур 350 °С не менее 2000 ч, 400 °С — 2000 ч, 500 °С — 500 ч и 600 °С — 500 ч. Данные по прочности клеевых соединений стали 30ХГСА на клее ВК-18М приведены в табл. II. 13 и на рис. II. 10.

Таблица II.13. **Прочность клеевых соединений стали 30ХГСА на клее ВК-18М в процессе старения**

Температура старения, °С	Продолжительность старения, ч	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа				
		20 °С	350 °С	400 °С	500 °С	600 °С
До старения	—	15	13	13	8,5	5,7
350	1000	10,5	11,1	—	—	—
	2000	3,7	5,2	—	—	—
400	1000	4,1	—	5,6	—	—
	2000	3,5	—	4,7	—	—
500	500	3,5	—	—	4,5	—
600	100	4,3	—	—	—	9,4
	500	2,0	—	—	—	4,0

Клей ВК-18М водо- и тропикостоек, обладает хорошей вибро- и длительной прочностью. Клеевые соединения при 20 °С выдерживают нагрузку 12 МПа в течение 500 ч без разрушения.

Клей ВК-18М рекомендуется применять в соединениях, работающих длительно при температурах до 600 °С и кратковременно при температурах до 900 °С.

Клей ФФК представляет собой композицию на основе фенолокремнийорганической смолы, отвердителя и наполнителя. Клей отверждается при 100 °С в течение 4 ч [21]. Изменение прочности

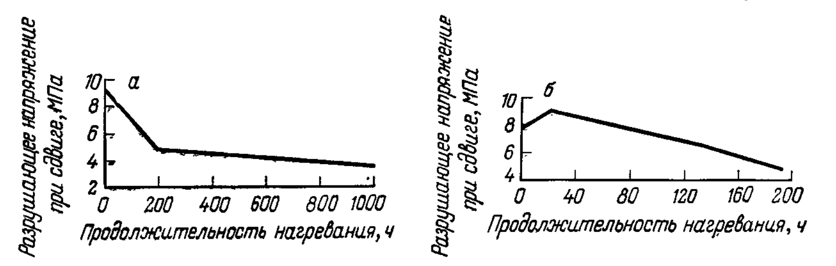


Рис. II. 12. Изменение прочности клеевых соединений стали 17-7 на клее Метлбонд 311 от продолжительности старения при 260 (*а*) и 315 °С (*б*).

клеевых соединений стали Х18Н9Т на клее ФФК при нагревании показано на рис. II.11.

Клеевые соединения выдерживают термическое старение при 400 °С в течение 5 ч, 500—700 °С — 1 ч и 1000 °С — 20 мин. Клей стоек к действию воды и толуола, ацетона, бензина, этилового спирта, 3%-ного раствора поваренной соли.

Клей предназначен для склеивания металлов и неметаллических материалов.

Клей SC-1013 (фирма «Dow Corning», США) [18] представляет собой фенолокремнийорганическую композицию, содержащую соединения мышьяка и алюминиевый порошок в качестве наполнителя. На основе клея получают пленочный материал, армированный стеклянной тканью. Отверждение клея происходит при 150 °С и давлении 0,175 МПа в течение 2 ч. Клеевые соединения нержавеющей стали 17-7 на этом клее имеют следующие показатели разрушающего напряжения при сдвиге при 20 °С (в МПа):

В исходном состоянии	19,0
После старения в течение 1 ч	
при 370 °С	9,5
при 480 °С	5,5
при 540 °С	3,5

Клей Метлбонд 311 (фирма «Narmco», США) [18] представляет собой фенолокремнийорганическую композицию на основе эпоксидно-новолачной смолы и продукта конденсации полиэпоксифенилсилоксана и дифенилолпропана. В качестве наполнителя используют алюминиевый порошок, а стабилизатора — пятиокись мышьяка. Клей выпускают в виде пленки. Клеевые соединения нержавеющей стали 17-7 выдерживают воздействие температуры 260 °С в течение 1000 ч и 315 °С в течение 192 ч (рис. II.12).

Клей предназначен для склеивания металлов и сотовых конструкций.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Кардашов Д. А.* Синтетические клеи. Изд. 3-е. М., «Химия», 1976. 504 с.
2. *Bolger I. C.* In: Treatise on Adhesion and Adhesives. Ed. by R. L. Patrick. V. 3. New York, Marcel Dekker, Inc., 1973. 240 p.
3. Яп. пат. 4923577 (1974); РЖХим, 1975, № 5 (11), реф. 5Т334П, с. 56.
4. *Валецкий П. М.* и др. В кн.: Фенолоформальдегидные смолы и клеи на их основе. Таллин, ТПИ, 1974, с. 7—8.
5. *Лурье М. Г.* и др, Там же, с. 46—48.
6. *Петрова А. П., Кардашов Д. А., Быстрова А. А.* В кн.: Адгезия и прочность адгезионных соединений. Ч. 2. М., МДНТП, 1968, с. 136—140.
7. *Давыдова В. П., Воронков М. Г.* Полифосфазены. М. — Л., изд-во АН СССР, 1962. 88 с.
8. *Levine H.* In: Symposium on Adhesives for Structural Applicatios. New York — London, Interscience Publishers, 1962, p. 49—58.
9. *Клокова Н. П., Волчек А. В.* «Тензодатчики» (по материалам зарубежной печати). М., ОНТИ ЦАГИ, 1973, № 401, 220 с.
10. Бельг. пат. 536539.
11. *Бек В. И.* и др. См. ссылку 6, с. 46—53.
12. *Бродский Г. С.* и др. В кн.: Современные клеи и склеивание пластмасс и металлов. Ч. 1. Л., ЛДНТП, 1971, с. 27—32.
13. *Брагина М. Н.* и др. В кн.: Клеи и соединения на их основе. Ч. 1. М., МДНТП, 1970, с. 112—116.
14. ГОСТ 12172—74. Клеи фенолополивинилацетальные; *Бродский Г. С.* и др. В кн.: Клеи и соединения на их основе. Ч. 1. М., МДНТП, 1970, с. 117—122.
15. *Кудишина В. А., Иванова З. Г.*, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1969, т. 14, № 1, с. 34—42.
16. *Петрова А. П., Лурье М. Г.* В кн.: Адгезия полимеров и адгезионные соединения в машиностроении. Ч. 2. М., НТО «Машпром», 1976, с. 184—189.
17. *Пахомов В. И.* Производство и переработка пластмасс и синтетических смол. 1973, № 3, с. 13—14.
18. *Levine H. H.*, Brit. Plast., 1961, v. 34, № 7, p. 395—398.
19. *Андрианов К. А.* и др., Пласт. массы, 1975, № 1, с. 72.
20. *Лурье М. Г., Петрова А. П., Кардашов Д. А.* В кн.: Новые клеи и их применение в технике. Л., ЛДНТП, 1975, с. 20—24.
21. *Пахомов В. И.* См. ссылку 13, с. 107—111.

Глава 3

Клей на основе ароматических полимеров, содержащих гетероциклы

За последние годы получено большое число термостойких гетероциклических полимеров [1, 2], на основе которых можно получать клеи. К ним относятся полибензимидазолы, полиимиды, полибензтиазолы, полихиноксалины, полиоксадиазолы, политриазолы, полиимидазохиназолины и лестничные полимеры, формулы которых представлены ниже [3, 4]:

полибензимидазол

полиимид

полибензтиазол

полихиноксалин

полиоксадиазол

политриазол

полиимидазохиназолин

лестничный полимер

Клеи, полученные на основе таких полимеров, способны длительно работать при 260—315 °C и кратковременно при 540 °C. Ими можно склеивать нержавеющие стали, титановые сплавы и сплавы бериллия, теплостойкие алюминиевые сплавы, а также боро- и углепластики с титановыми и другими сплавами. Кроме того, их с успехом применяют для склеивания сотовых конструкций как металлических, так и изготовленных из термостойких неметаллических материалов [5].

Наряду с высокой термостойкостью следует также отметить исключительную стойкость клеев на основе гетероциклических соединений в агрессивных средах, при криогенных температурах и при воздействии радиации. Очевидно, все эти свойства в сочетании с высокой адгезией обусловлены наличием в макромолекулах полимеров атомов азота и кислорода.

Наибольшей прочностью характеризуются клеевые соединения на полибензимидазольных клеях, однако они не способны длительно работать при температурах выше 300 °C. Полиимидные клеи образуют менее прочные клеевые соединения, однако эта прочность сохраняется в течение длительного времени. Некоторые полиимидные клеи способны длительно работать при температурах 260 °C (12 000 ч) и 315 °C (2000 ч) и кратковременно при 350 °C.

Данные по термогравиметрическому анализу некоторых гетероциклических полимеров в среде гелия и на воздухе приведены на рис. III.1 и III.2, из которых видно, что потери массы наблюдаются при температурах выше 500 °C. На рис. III.3 приведены результаты изотермического старения на воздухе при 371 °C тех же полимеров. Эти данные подтверждают, что при длительном воздействии повышенных температур лучше всего ведут себя полиимиды, хуже — полибензимидазолы [6].

Для получения термостойких клеев применяют также сополимеры, содержащие два различных гетероцикла, которые регулярно

расположены в полимерной цепи [7], например полиоксадиазол, бензимидазол, полиоксадиазол, пиромиллитимид, политиазолпиромеллитимид. Такие сополимеры исключительно термостабильны,

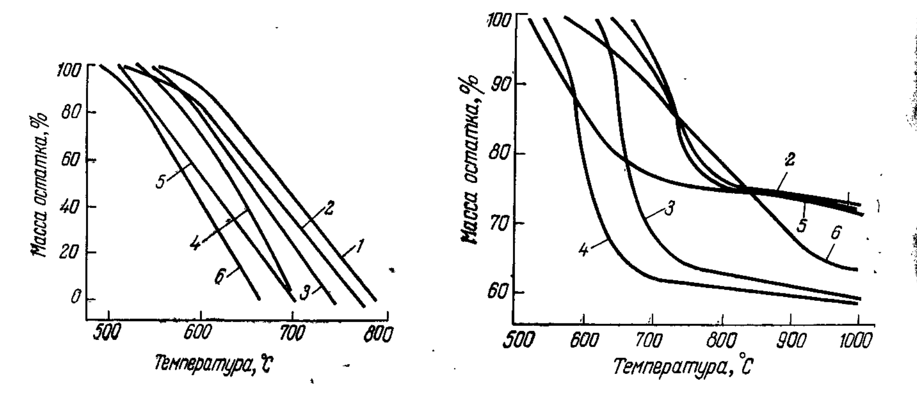


Рис. III. 1. Результаты динамического термогравиметрического анализа гетероциклических полимеров на воздухе при скорости подъема температуры 6,67 °С в минуту:
1 — полибензтиазол; *2* — полифенилбензимидазол; *3* — полибензоксазол; *4* — полиимид; *5* — полихиноксалин; *6* — полибензимидазол.

Рис. III. 2. Результаты динамического термогравиметрического анализа гетероциклических полимеров в среде гелия при скорости подъема температуры 6,67 °С в минуту (обозначения кривых то же, что на рис. III. 1).

не плавятся и не разлагаются в инертной атмосфере при нагревании до 500 °С. В ряде случаев по термостойкости они превосходят гомополимеры.

Гетероциклические полимеры растворимы в кислотах или в сильнополярных растворителях. Для получения клеев в качестве

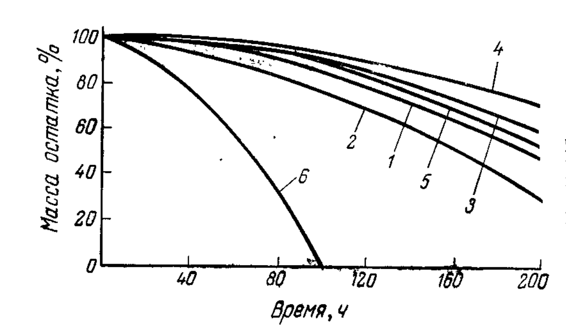


Рис. III. 3. Результаты изотермического старения гетероциклических полимеров на воздухе при 371 °С (обозначения кривых те же, что на рис. III. 1).

растворителей применяют в основном N,N-диметилацетамид, диметилсульфоксид, метилпирролидин и пиридин [6]. Для некоторых полиимидных клеев растворителем служит метанол [8].

Отверждение клеев на основе гетероциклических полимеров происходит при высоких температурах по реакции поликонденсации с выделением побочных продуктов (в основном воды и фе-

нола). Наибольшее количество летучих выделяется при отверждении клеев на основе полибензимидазолов (до 25%), наименьшее (менее 1,5%) при отверждении клеев на основе полихиноксалинов. При отверждении полиимидов выделяется до 12% летучих [9].

Для повышения термостойкости клеев на основе гетероциклических полимеров и для окисления нежелательных летучих продуктов, выделяющихся в процессе склеивания, используют соединения мышьяка и трехокись сурьмы [10, 11]. Из соединений мышьяка применяют пятиокись мышьяка или тиоарсенат мышьяка, которые вводят в количестве 5%. Так, клеевые соединения на полиимидных клеях, в состав которых входит As_2O_5 или As_2O_4, после старения на воздухе при 315 °С в течение 1000 ч в восемь раз

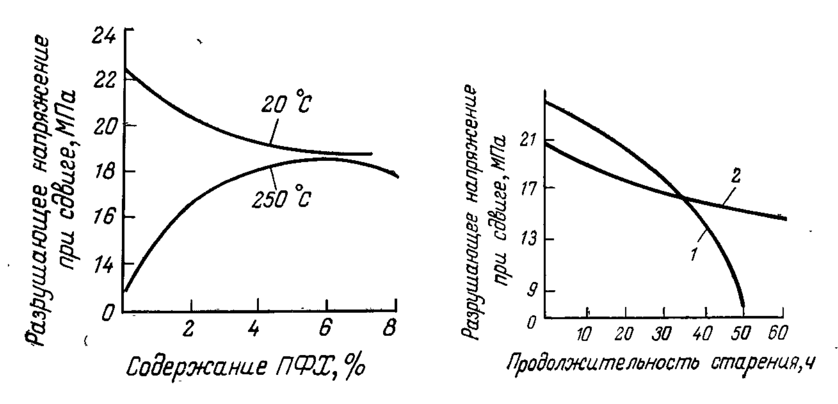


Рис. III. 4. Зависимость разрушающего напряжения при сдвиге клеевых соединений стали 1Х18Н10Т на полибензимидазольном клее от содержания полифениленхинона (ПФХ).

Рис. III. 5. Зависимость разрушающего напряжения при сдвиге клеевых соединений стали 1Х18Н10Т на полибензимидазольном клее от продолжительности старения при 320 °С:
1 — композиция без ПФХ; *2* — композиция с ПФХ.

прочнее, чем соединения на клеях без этих соединений [12]. Недостатками соединений мышьяка являются их токсичность и высокая стоимость.

Весьма перспективно использовать в качестве стабилизаторов клеев полиариленхинонов, в частности полифениленхинона (ПФХ). Введение ПФХ в клеевые композиции на основе полибензимидазолов позволяет повысить прочность клеевых соединений при сдвиге при температуре испытания 250 °С, а также стойкость их к старению при 320 °С (рис. III.4 и III.5). Однако исходная прочность клеевых соединений при комнатной температуре при введении ПФХ снижается, вероятно, в результате повышения жесткости системы. Оптимальным является введение 3—6% ПФХ от массы полимера [13, 14]. Повышение термостойкости полибензимидазольных клеев наблюдается также при введении в них полиазофенилена, полученного электролизом бензидина, азотированного по обеим аминогруппам [14].

В качестве наполнителей клеев используют алюминиевую пудру и другие продукты.

Клеи выпускают в виде пленок, паст, жидких и порошкообразных композиций. Пленочные клеи в ряде случаев армируют стеклянной тканью. Их применяют в сочетании с жидким грунтом, который готовят путем разведения жидкого клея растворителем. Применение грунта позволяет увеличить разрыв между операциями подготовки поверхности и склеивания с 12 ч до месяца и более.

Клеи на основе гетероциклических соединений отверждаются при 260—300 °С и выше и давлениях не менее 0,8 МПа. Наибольшей прочностью характеризуются клеевые соединения, отвержденные в прессе. Самая низкая температура отверждения характерна для некоторых полиимидных клеев (260 °С), а самая высокая — для клеев на основе полибензоксазолов (425—480 °С).

Ниже приведены конкретные примеры клеев на основе различных классов полигетероциклических соединений.

КЛЕИ НА ОСНОВЕ ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛОВ

Полибензимидазолы получают при взаимодействии ароматических тетраминов и дифениловых эфиров дикарбоновых кислот [15]. Термостойкость полибензимидазолов зависит от природы радикала R (см. формулу на стр. 72). Алифатические полибензимидазолы термостойки в атмосфере азота при температурах до 450—470 °С, на воздухе — 350 °С. Ароматические полибензимидазолы обладают исключительно высокой термостабильностью: в атмосфере азота они устойчивы при температурах до 600 °С, на воздухе они начинают разлагаться при 450 °С. Алициклические полибензимидазолы занимают промежуточное положение между алифатическими и ароматическими.

Введение между бензольными кольцами в полибензимидазолах групп CH_2, O и SO_2 вызывает снижение термостойкости клеев в следующем ряду: O > CH_2 > SO_2.

Данные о влиянии строения некоторых полибензимидазолов на их термостойкость на воздухе приведены на рис. III. 6.

Наиболее широко для получения клеев применяются полимеры на основе 3,3-диаминобензидина и изофталевой кислоты или смеси дифенилизофталатов.

Эти клеи отверждаются при температурах порядка 315 °С и давлении 0,35—1,4 МПа. Во многих случаях для повышения прочности клеевых соединений при высоких температурах применяют дополнительную термообработку при температурах до 370 °С. Так, разрушающее напряжение при сдвиге при склеивании полибензимидазольными клеями титана составляет 17 МПа при 315 °С, 12,6 МПа при 400 °С и 10 МПа при 455 °С [8]. Термостабильность соединений сильно зависит от природы склеиваемых поверхностей [16, с. 43].

Клей Имидайт 850 (фирма «Narmco», США) [17, с. 287] представляет собой 34—35%-ный раствор смолы Имидайт 2321 в пиридине. Он рекомендован для соединения нержавеющих сталей, алюминиевых и титановых сплавов, бериллия, а также термостойких сотовых конструкций из металлов и стеклопластиков.

Клей применяется главным образом в виде пленки, армированной стеклянной тканью. При ее использовании требуется грунт,

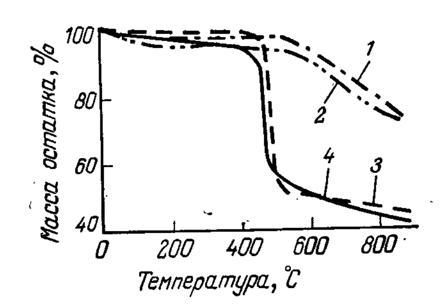


Рис. III. 6. Результаты термогравиметрического анализа некоторых полибензимидазолов на воздухе при скорости подъема температуры 2,5 °С в минуту:

представляющий собой разбавленный клей Имидайт 850. Оптимальная прочность клеевых соединений достигается при отверждении клея при 315 °С (ступенчатый подъем температуры до 315 °С) и последующем прогреве клеевых соединений при 370 °С [18]. Давление при склеивании может составлять 0,07 Мн/м² при условии тщательной подгонки склеиваемых поверхностей. На практике обычно применяют давление, равное 0,17 МПа.

Данные прочности клеевых соединений для различных металлов на клее Имидайт 850 приведены на рис. III.7. Подробные данные по прочности закрытых клеевых соединений на этом клее

приведены в работе [17, с. 287]. Клеевые соединения стойки к действию воды, влажного воздуха, масел, гидрожидкостей, а также воздействию температур 150 и 260 °C в течение 1000 ч и 372 °C в течение 24 ч. Под нагрузкой около 5 МПа они способны при 260 °C выдерживать 10^6 циклов без разрушения.

Клей Имидайт 850 можно применять для склеивания соединений сотовых конструкций; разрушающее напряжение при равномерном отрыве клеевых соединений обшивок со стеклопластиковыми сотами составляет 1,5—2,6 МПа при 20 °C и 1,0—1,3 МПа при 345 °C. После воздействия температуры 345 °C в течение 200 ч

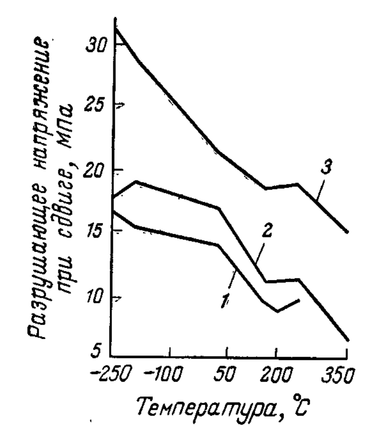


Рис. III. 7. Зависимость разрушающего напряжения при сдвиге клеевых соединений металлов на клее Имидайт 850 от температуры:

1 — нержавеющая сталь; 2 — титановый сплав; 3 — алюминиевый сплав.

этот показатель остается на уровне 0,7—1,4 МПа при 20 °C и 0,9—1,8 МПа при 345 °C [18].

Клей AF-A-121-1,2 (фирма «Minnesota mining and manufacturing», США) [19] получают на основе полибензимидазола AF-R-121 (из 3,3-диаминобензидина и смеси дифенилизотерефталатов), антиоксиданта (соединение мышьяка) и алюминиевой пудры. Клей используют в виде пленки, армированной стеклянной тканью в сочетании с жидким подслоем. Жидкий подслой готовят из 25%-ного раствора полимера AF-A-121 в пиридине. Для получения оптимальных прочностных характеристик клеевых соединений подслой сушат в вакууме по следующему режиму: 3 ч при 90 °C и давлении 23,4 кПа, 1 ч при 90 °C и давлении 49,4 кПа и 12 ч при 120 °C и давлении 98,8 кПа.

Отверждение клеевых соединений сотовой конструкции проводят в прессе под давлением 0,17 МПа с выдержкой при 150 °C в течение 1 ч, 205 °C — 1 ч, 260 °C — 1 ч и 315 °C — 1 ч. Режим отверждения для закрытых клеевых соединений — 9 ч при 315 °C и давлении 1,3 МПа.

Данные о прочности закрытых клеевых соединений некоторых металлов на клее AF-A-121-1,2 приведены на рис. III. 8. Клеевые соединения выдерживают воздействие температуры 370 °C в течение 24 ч с сохранением разрушающего напряжения при сдвиге

на уровне 10 МПа. Следует отметить, что прочность клеевых соединений на клее AF-A-121—1,2 выше, чем на клее Имидайт 850. Прочностные характеристики соединений сот с обшивкой из нержавеющей стали при равномерном отрыве и сжатии перпендикулярно сотовому заполнителю приведены на рис. III. 9. Из этих данных следует, что разрушающее напряжение клеевых соединений при сжатии в 2,5—3 раза меньше, чем при равномерном отрыве. После старения клеевых соединений сотовой конструкции при 315 °C в течение 200 ч разрушающее напряжение при сжатии перпендикулярно сотовому заполнителю снижается с 0,8 до

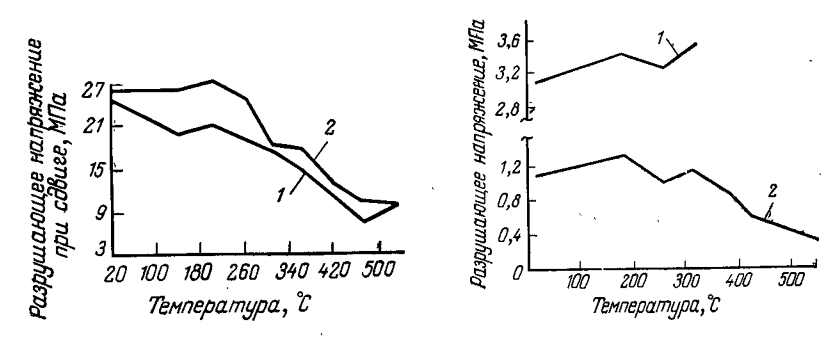


Рис. III. 8. Зависимость разрушающего напряжения при сдвиге клеевых соединений титанового сплава (1) и нержавеющей стали (2) на клее AF-A-121-1,2 от температуры.

Рис. III. 9. Зависимость разрушающего напряжения клеевых соединений сот с обшивкой на клее AF-A-121-1,2 от температуры при равномерном отрыве (1) и при сжатии перпендикулярно сотовому заполнителю (2).

0,28 МПа, а после старения при 372 °C в течение 24 ч — до 0,36 МПа.

Клей ПБИ-1К [20, 21] получают на основе полибензимидазола марки ПБИ-1, антиоксиданта (соединение сурьмы) и мелкодисперсного асбеста. Клей используют в жидком виде (растворитель диметилформамид), однако на его основе может быть приготовлен пленочный клей, армированный стеклянной тканью или неармированный. На склеиваемые поверхности жидкий клей наносят в два слоя, давая открытую выдержку после нанесения первого слоя при комнатной температуре в течение 20 мин, после нанесения второго слоя — при комнатной температуре в течение 20 мин, затем при 100 °C — 30 мин и при 170 °C — 60 мин. Режим отверждения клея — 1 ч при 320 °C и давлении 0,8 МПа.

Соединения на клее ПБИ-1К имеют высокую прочность в интервале температур 20—300 °C; прочность сохраняется до температуры 500 °C (рис. III. 10). При неравномерном отрыве прочность соединений на клее ПБИ-1К при 20 и 300 °C составляет соответственно 170 и 200 мН/м. Клеевые соединения выдерживают воздействие температуры 300 °C в течение 100 ч и 250 °C в течение 1500 ч, при этом прочность их снижается на 40%. Данные по

изменению прочности соединений стали 30ХГСА на клее ПБИ-1К в процессе старения при 300 °С приведены на рис. III. 11.

Клеевые соединения на клее ПБИ-1К обладают высокой стойкостью к действию искусственного тропического климата — разрушающее напряжение при сдвиге практически не снижается. После пребывания в воде и влажной среде с 98%-ной влажностью

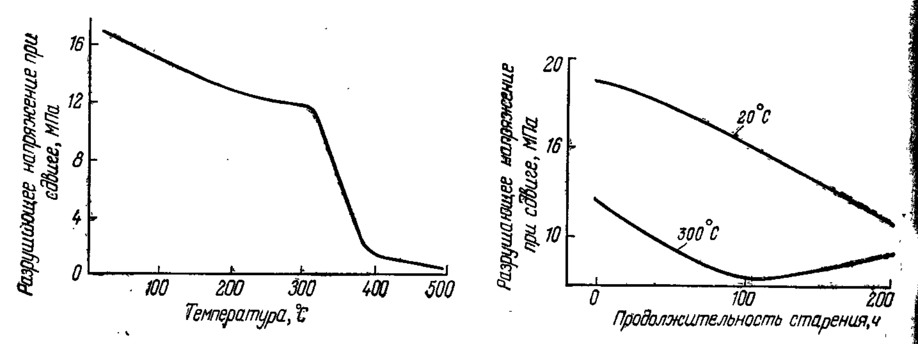


Рис. III. 10. Зависимость разрушающего напряжения при сдвиге клеевых соединений стали 30ХГСА (одробеструенной) на клее ПБИ-1К от температуры.

Рис. III. 11. Зависимость разрушающего напряжения при сдвиге клеевых соединений стали 30ХГСА (одробеструенной) на клее ПБИ-1К от продолжительности старения при 300 °С (на кривых указаны температуры испытания).

в течение 30 сут, а также в среде масел, топлив и растворителей в течение 15 сут прочностные характеристики также не изменяются. Клеевые соединения на клее ПБИ-1К имеют высокие вибро- и длительную прочность (табл. III. 1).

Таблица III. 1. **Длительная прочность и вибростойкость клеевых соединений стали 30ХГСА на клее ПБИ-1К**

Температура испытания, °С	Длительная прочность: напряжение сдвига, МПа	Длительная прочность: время до разрушения, ч	Вибростойкость: напряжение сдвига, МПа	Вибростойкость: число циклов до разрушения × 10^{-3}
20	16	0	10	198
	14	500 *	8	280
			6	5 633
			5	9 640
			4	10 000 *
300	10	13	4	5 624
	8	63	3	10 000 *

* Образцы не разрушились.

Клей ПБИ-1К можно использовать для склеивания соединений сотовых конструкций. Клеевые соединения выдерживают воздействие температуры 300 °С в течение 50 ч.

КЛЕИ НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДОВ

Полиимиды получают при взаимодействии диангидридов тетракарбоновых кислот (алифатических, алициклических и ароматиче-

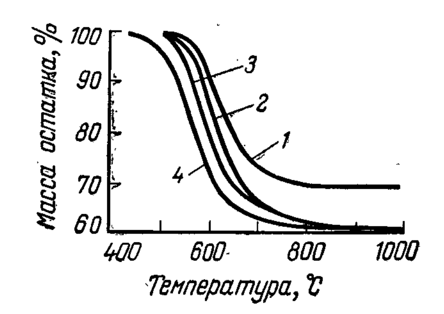


Рис. III. 12. Результаты динамического термогравиметрического анализа некоторых полипиромеллитимидов:

ских) и ароматических диаминов. Первыми были синтезированы и начали применяться полипиромеллитимиды общей формулы

Термостойкость полипиромеллитимидов сильно зависит от природы R и изменяется в атмосфере азота от 510 °С для $R = -C_6H_4-C_6H_4-$ до 370 °С для $R = -(CH_2)_6-$ [12]. Влияние строения полипиромеллитимидов на основе ароматических диаминов на их термостойкость показано на рис. III. 12.

Полиимиды наряду с имидными циклами могут содержать в своем составе сложноэфирные, амидные и другие группировки. Такие полимеры характеризуются лучшей растворимостью, но меньшей термостойкостью [22].

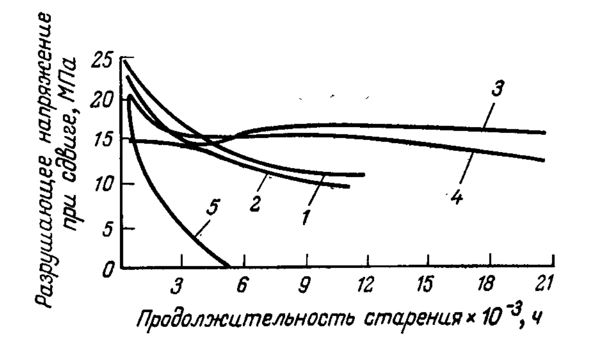


Рис. III. 13. Зависимость разрушающего напряжения при сдвиге клеевых соединений титановых сплавов на полиимидном клее от продолжительности старения:

1, 2—температура старения 204 °С, испытано при комнатной температуре (*1*) и при 204 °С (*2*), склеиваемый материал—титановый сплав Ti-8Al-1Mo-V, анодированный; *3, 4*—температура старения 260 °С, испытано при комнатной температуре (*3*) и при 260 °С (*4*), склеиваемый материал—титановый сплав Ti-6Al-4V, травленый; *5*—температура старения 315 °С, испытано при 315 °С.

Полиимидные клеи в отличие от полибензимидазольных не требуют применения грунта, отверждаются при более низких температурах (260 °С) и не требуют после проведения отверждения последующей термообработки. Прочность клеевых соединений метана на полиимидных клеях может достигать 10 МПа при 315 °С и 7 МПа при 400 °С [8]. Имея более низкие (по сравнению с полибензимидазольными клеями) прочностные показатели в исходном состоянии, клеевые соединения на полиимидных клеях способны сохранять их в течение более длительного времени (20—30 тыс. ч при 260 °С) [18, 23]. После старения при 315 °С в течение 500 ч клеевые соединения на полиимидном клее, основу которого составляет полимер, полученный из диангидрида пиромеллитовой кислоты и *м*-фенилендиамина, сохраняют 50% исходной прочности [3]. Данные по влиянию старения при 204, 260 и 315 °С на клеевые соединения различных титановых сплавов на полиимидных клеях приведены на рис. III. 13. Более значительное снижение прочности после старения при 204 °С, чем при 260 °С, является характерным для полиимидных клеев.

Полиимиды, на основе которых получают клеи, способные работать при 240 °С в течение 30 000 ч, синтезируют по следующей схеме:

условное название полиимида I-8.

На основе этого полиимида готовят пленочный клей, армированный стеклянной тканью, который содержит 17% летучих продуктов.

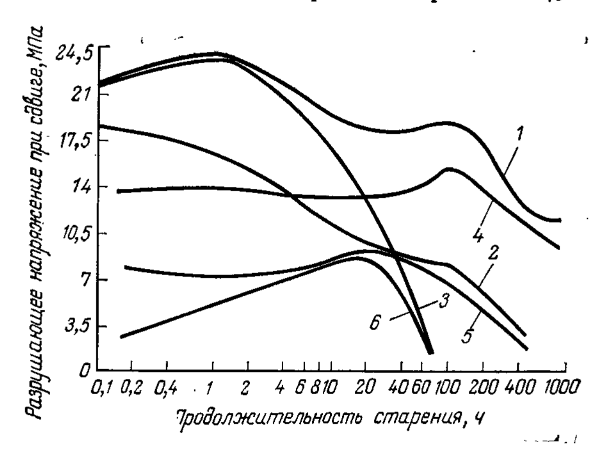


Рис. III. 14. Зависимость разрушающего напряжения при сдвиге клеевых соединений титанового сплава 6-4 на клее на основе полиимида I-8, армированного стеклянной тканью, от продолжительности старения при 290 °С (*1*), 330 (*2*), 370 (*3*), 290 (*4*), 330 (*5*) и 370 °С (*6*); клеевые соединения испытаны при комнатной температуре (*1—3*) и температуре старения (*4—6*).

Клей отверждается при нагревании до 175 °С в течение 30 мин и выдержке при этой температуре в течение 30 мин. После проведения отверждения по этому режиму проводится последующая термообработка при 290 °С в течение 2 ч. Данные о прочности клеевых соединений титанового сплава 6-4 на таком клее после старения приведены на рис. III. 14.

Повышения термостойкости таких клеев добиваются, вводя в реакционную смесь при получении полиимида дополнительно *п*-аминоацетанилин и фталевый ангидрид. Условное название полиимида 1-40. Режим отверждения клеев на основе такого полимера остается таким же, как для клеев на основе полиимида 1-8, получаемого без введения дополнительных добавок. Данные о термостойкости клея, полученного на основе полиимида 1-40, армированного стеклянной тканью, приведены на рис. III. 15.

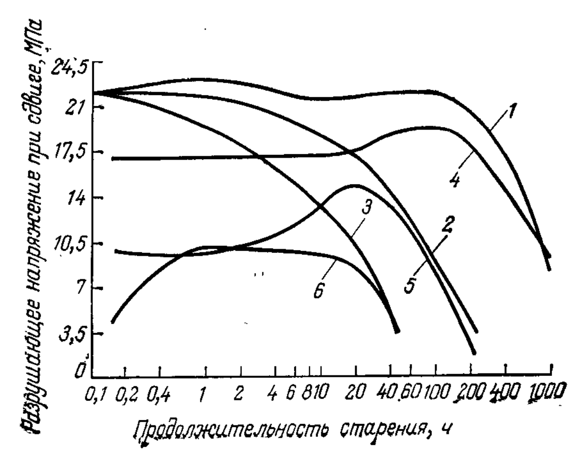


Рис. III. 15. Зависимость разрушающего напряжения при сдвиге клеевых соединений нержавеющей стали на клее на основе полиимида 1-40, армированного стеклянной тканью, от продолжительности старения (обозначения кривых те же, что на рис. III. 14).

В качестве основы клеев используют также фторсодержащие полиимиды общей формулы

Клеи на основе таких полимеров имеют термостойкость 250—300 °С и способны работать во многих агрессивных средах при нормальных и повышенных температурах. Кроме того, они устойчивы к старению при повышенной влажности [24].

Эластические характеристики полиимидных клеев сравнительно низки. Повышения эластических характеристик клеев добиваются путем модификации полимеров. Например, при получении линейных полиимидов на основе *м*-фенилендиамина и диангидрида бензофенонтетракарбоновой кислоты некоторое количество *м*-фенилендиамина заменяют 2,4-диаминоацетанилидом и 3,5-диамино-

бензойной кислотой. При этом карбоксильная и ацетамидная группы взаимодействуют между собой, образуя редкие поперечные связи, благодаря которым повышаются эластические характеристики клеев:

К сожалению, улучшение эластических свойств наблюдается только в исходном состоянии. После старения при 315 °С в течение 1000 ч немодифицированный и модифицированный клей имеют одинаковую эластичность.

Адгезионные свойства полиимидов зависят от строения исходных продуктов [25]. В табл. III. 2 приведены данные по прочности клеевых соединений в зависимости от строения исходных продуктов, применяемых для синтеза.

Таблица III.2. **Влияние строения полиимида на прочность клеевых соединений титанового сплава Ti-6Al-4V ***

Диамин		Диангидрид	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа
	4,4′-Диаминобензофенон	Диангидрид бензофенонтетракарбоновой кислоты (ДАБФТК)	18,2
	3,3′-Диаминобензофенон	То же	42,0 **
	3,4′-Диаминобензофенон	»	17,2
	3,5-Диаминобензофенон	»	18,3
	4-Метил-3,3′-диаминобензофенон	»	15,7
	3,3′-Диаминобензофенон	Пиромеллитовый диангидрид (ПМДА)	0
	3,3′-Диаминобензофенон	Диангидрид дифенилоксид тетракарбоновой кислоты (ДАДОТК)	33,0
	3,3′-Диаминобензофенон	Диангидрид бис-(3,4-фенилсульфона) (ДАФС)	18,7
	4,4′-Диаминодифенилметан	Диангидрид бензофенонтетракарбоновой кислоты	13,0
	3,3′-Диаминодифенилметан	То же	28,0
	3,3′-Диметил-4,4′-диаминодифенилметан	»	13,9
	3,3′-Диаминодифенилкарбинол	»	11,2
	4,4′-Диаминодифенилсульфид	»	30,4

* Клеевые соединения получены при 300 °C и давлении 0,35–14 МПа в течение 50 мин.
** При 225 °C сохраняется половина исходной прочности.

Продолжение табл. III.2

Диамин		Диангидрид	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа
	4,4′-Диаминофенилбензофенонметан	Диангидрид бензофенонтетракарбоновой кислоты	18,1
	3,3′-Диамино	То же	29,4

Таким образом, применение для синтеза полиимида 3,3′-диаминобензофенона (ДАБФ) в сочетании с диангидридом бензофенонтетракарбоновой кислоты обеспечивает максимальную прочность клеевых соединений при комнатной температуре, но минимальную термостойкость. Термостойкость клеевых соединений можно повысить путем замены части диангидрида бензофенонтетракарбоновой кислоты на пиромеллитовый диангидрид. Данные о зависимости прочности клеевых соединений титанового сплава Ti-6Al-4V от соотношения ДАБФТК и ПМДА приведены в табл. III.3.

Таблица III.3. **Зависимость прочности клеевых соединений титанового сплава Ti-6Al-4V от строения полиимида**

Исходные продукты для синтеза полиимида	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа			
	20 °C	225 °C	250 °C	260 °C
ДАБФТК — 3,3′-ДАВФ	43,3	18,2	6,6	2,9
90/10 ДАБФТК/МДА — 3,3′-ДАБФ	35,3	18,0	9,5	5,0
80/20 ДАБФТК/МДА — 3,3′-ДАБФ	32,9	16,4	10,8	6,9
65/35 ДАБФТК/МДА — 3,3′-ДАБФ	26,1	14,0	11,5	9,1
50/50 ДАБФТК/МДА — 3,3′-ДАБФ	19,8	12,2	—	9,3

На прочность клеевых соединений существенно влияет природа растворителя, в котором проводится реакция взаимодействия между диамином и диангидридом. Максимальная прочность достигается при использовании в качестве растворителя эфиров. Прочность клеевых соединений особенно повышается, если синтез полиимида проводили в растворителе, известном под названием «диглим».

Ниже приведены данные по влиянию применяемого при синтезе полиимида (из 3,3′-ДАБФ и диангидрида бензофенонтетра-

карбоновой кислоты) на прочность клеевых соединений титанового сплава:

	Разрушающее напряжение при сдвиге при 20 °С, МПа
Диглим	42,0
Диоксан + N, N-диметилацетамид	20,4
N, N-Диметилацетамид	18,1
N, N-Метилпирролидон	8,5
N, N-Диметилформамид	2,9

Повышению прочности клеевых соединений титановых сплавов на полиимидных клеях способствует введение в макромолекулу

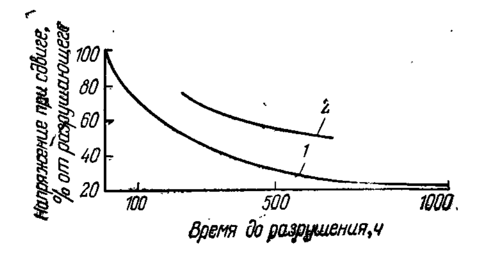


Рис. III. 16. Длительная прочность соединений на полиимидном клее, выполненных в прессе (*1*) и в автоклаве (*2*), после старения при 315 °С в течение 700 ч.

полиимида ацетиленовых групп [26]. Такие группы вводятся при синтезе при использовании в качестве одного из компонентов *м*-аминофенилацетилена или 3-(*м*-аминофенокси)фенилацетилена. При использовании первого соединения получен олигомер марки HR600, второго — олигомер марки HR650.

Растворителем для олигомеров служит диметилформамид. Отверждение клеев проводят при 315 °С и давлении 0,1 МПа в течение 3 ч. Разрушающее напряжение при сдвиге клеевых соединений титановых сплавов в случае использования клея на основе олигомера HR600 составляет 19,6 МПа при комнатной температуре, 18,2 МПа при 220 °С и 14 МПа при 260 °С. После старения при 230 °С в течение 1000 ч клеевые соединения сохраняют 50% исходной прочности. Выдержка клеевых соединений во влажной атмосфере (100%-ная относительная влажность) в течение 30 сут вызывает снижение прочности на 20%. Повышение молекулярной массы олигомера приводит к существенному повышению прочности клеевых соединений титановых сплавов: разрушающее напряжение при сдвиге составляет 25,2 МПа при 20 °С и 18,2 МПа при 260 °С. Выдержка во влажной среде (90%-ная относительная влажность) в течение 30 сут не снижает прочностных характеристик клеевых соединений. Использование в качестве основы клеев олигомера HR650 позволяет повысить разрушающее напряжение при сдвиге клеевых соединений при комнатной температуре до 28 МПа с сохранением термостойкости.

На способность клеевых соединений на полиимидных клеях длительно работать под нагрузкой, особенно после старения, су-

щественно влияет технология их изготовления. Сравнивая две технологии склеивания — в прессе и в автоклаве, предпочтение следует отдать склеиванию в автоклаве, поскольку полученные таким образом соединения титанового сплава и композиционного материала (углепластик на эпоксидном связующем) после старения при 315 °С в течение 700 ч выдерживают нагрузки, на 50% и более превышающие нагрузки, которые выдерживают соединения, полученные в прессе (рис. III. 16) [3].

Склеивание в автоклаве рекомендуется не только для закрытых соединений, но и для соединений сотовой конструкции. Этот процесс с успехом применяет фирма «Boing» при склеивании некоторых агрегатов сотовой конструкции из полиимидных сото-

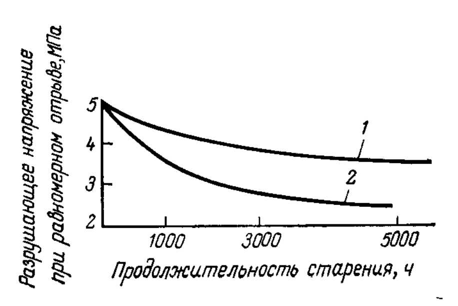


Рис. III. 17. Влияние дополнительной термообработки на стойкость к старению при 204 °С соединений сотовой конструкции на полиимидном клее:

1 — термообработка после отверждения при 315 °С в течение 24 ч; *2* — при 292 °С в течение 2 ч.

пластов для сверхзвукового транспортного самолета. Склеивание проводят в больших автоклавах за одну операцию [22].

Следует отметить, что прочность клеевых соединений сотовой конструкции особенно зависит от технологии склеивания [23]. Поскольку растворителями полиимидных клеев являются высококипящие продукты и, кроме того, в процессе отверждения выделяются летучие продукты и вода, может образоваться пористый клеевой шов. Оставшиеся в клеевом шве побочные продукты и растворитель существенно влияют на стойкость клеевых соединений, особенно сотовой конструкции, к термостарению. Для удаления этих продуктов из клеевого шва целесообразно после отверждения провести дополнительную термообработку при 290—315 °С. Оптимальный режим термообработки — 315 °С в течение 24 ч на воздухе (рис. III. 17).

После старения при 204 и 260 °С в течение 10 000 ч клеевые соединения сотовой конструкции со стеклопластиковым (полиимидным) заполнителем сохраняют 65—68% исходной прочности. После старения при 204 и 232 °С разрушение клеевых соединений происходит по клею, а после старения при 260 °С — по сотовому заполнителю. После старения при 148 °С в течение 5000 ч снижения прочности клеевых соединений не наблюдается. Данные по изменению прочности клеевых соединений сотовой конструкции в процессе старения приведены на рис. III. 18 и III. 19. Интересно, что после старения в течение 10 000 ч при 232 °С прочность клеевых

соединений изменяется более значительно, чем после старения при 260 °C. Соединения сотовой конструкции на полиимидном клее способны также выдержать воздействие температуры 315 °C в течение 10 000 ч и кратковременное воздействие температуры 540 °C [27].

В процессе эксплуатации соединений сотовой конструкции на полиимидных клеях их необходимо герметизировать, чтобы в них

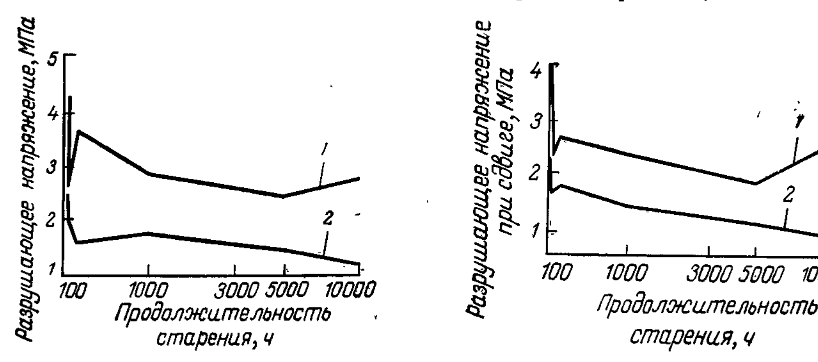


Рис. III. 18. Изменение прочности клеевых соединений сотовой конструкции на полиимидном клее в процессе старения при 232 °C:

1 — разрушающее напряжение при сжатии; *2* — разрушающее напряжение при сдвиге.

Рис. III. 19. Изменение прочности клеевых соединений сотовой конструкции на полиимидном клее в процессе старения при 260 °C (обозначения кривых те же, что на рис. III. 18)

не попадала влага и другие вещества, способные вызвать коррозию.

Останавливаясь на других важных свойствах полиимидных клеев, следует отметить их исключительную стойкость к радиации. При воздействии γ-излучения дозами $1\cdot10^9 - 5\cdot10^9$ рад прочность клеевых соединений даже возрастает [28].

Свойства некоторых марок полиимидных клеев приведены ниже.

Клей FM-34B (фирма «American Cyanamid», США) выпускается как в жидком виде, так и в виде пленки, армированной стеклянной тканью. Отверждение клея происходит при 260 °C и давлении 0,3 МПа в течение 1,5 ч. В тех случаях, когда проводят последующую термообработку в среде азота при 400 °C в течение 1 ч, отверждение можно проводить при 148 °C [18].

Клеевые соединения сотового заполнителя с обшивкой из полиимидного стеклопластика на клее FM-34B имеют следующие прочностные характеристики:

Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа	
при 24 °C	23
» 260 °C	16
после воздействия воды в течение 30 сут	21
солевого тумана в течение 30 сут	21
масла в течение 7 сут	25
топлива в течение 7 сут	24

Клеевые соединения могут длительно работать при температурах 204—315 °C: при 260 °C — 12 000 ч, при 315 °C — 2000 ч, при 350 °C — кратковременно. При 260 °C разрушающее напряжение при сдвиге составляет 14 МПа и практически не изменяется за 12 000 ч.

Клей FM-34B можно применять для склеивания соединений сотовой конструкции. Разрушающее напряжение при равномерном

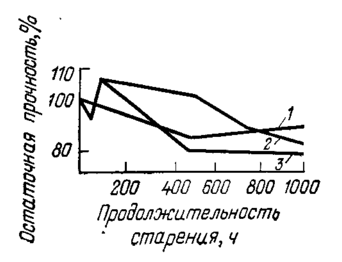


Рис. III. 20. Изменение прочности (при сдвиге) клеевых соединений нержавеющей стали на клее FM-34 с грунтом BR-34 в процессе старения при 204 (*1*), 260 (*2*) и 306 °C (*3*).

отрыве соединений стеклопластикового сотового заполнителя со стеклопластиковыми обшивками составляет 1,7—2,5 МПа при 24 °C и 0,7—0,9 МПа при 340 °C. После старения при 340 °C в течение 200 ч сохраняется разрушающее напряжение при равномерном отрыве, равное 0,6—1,2 МПа при 24 °C и 0,8—1,9 МПа при 340 °C.

Клей FM-34 применяют в сочетании с грунтом BR-34 [29]. Применение грунта позволяет значительно повысить прочность клеевых соединений и улучшить их стойкость к старению. Данные по прочности клеевых соединений титанового сплава марки Ti-6Al-4V и нержавеющей стали 17-7 на клее FM-34 в сочетании с грунтом BR-34 приведены ниже:

	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа				
	−253 °C	−221 °C	22 °C	260 °C	315 °C
Титановый сплав Ti-6Al-4V	35—35,2	30,6—34,5	24,7—23,5	12,0	7,6—7,8
Нержавеющая сталь 17-7	33,7—33,9	30,9—35,0	19,8—24,0	13,8	6,6—7,4

Данные по изменению прочности клеевых соединений в процессе старения при 250 и 300 °C приведены на рис. III. 20.

Был определен термический коэффициент линейного расширения клея FM-34 в интервале температур от −253 до 316 °C, он колеблется в пределах от $6{,}86\cdot10^{-6}$ до $25{,}15\cdot10^{-6}$ 1/°C.

Клеевые соединения хорошо выдерживают старение в напряженном состоянии: сохраняют 77—87% начальной прочности после старения при 205 °C в течение 1000 ч при напряжении 6,3—12,6 МПа. При 260 и 315 °C клеевые соединения разрушаются через 192—360 ч под нагрузкой 3,8—11,3 МПа.

Клей PI-5505 (фирма «Dupont», США) отверждается при 177 °C и давлении 0,14—1,4 МПа в течение 15 ч. После отверждения

рекомендуется термообработка при 315 °С в течение не менее 8 ч. Клеевые соединения титанового сплава характеризуются разрушающим напряжением при сдвиге 25 МПа при 24 °С и 21 МПа при 238 °С. После старения при 315 °С в течение 1000 ч разрушающее напряжение при сдвиге составляет 13 МПа [17, с. 294]. Данные о прочности клеевых соединений сотовой конструкции из неметаллических сотопласта и обшивок, пропитанных полибензимидазольным связующим на клее PI-5505, приведены ниже:

Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа	
при 24 °С	2,1—2,5
» 340 °С	1,3—1,1
после старения при 340 °С в течение 200 ч	
при 24 °С	1,2—1,5
» 340 °С	1,2—1,6
Разрушающее напряжение при равномерном отрыве, МПа	
при 24 °С	1,6—2,2
» 340 °С	1,2—1,5
после старения при 340 °С в течение 200 ч	
при 24 °С	1,9—2,6
» 340 °С	1,6—1,7

Клей PI-1101 (фирма «Dupont», США) [30, с. 48] представляет собой полиимидный клей, в состав которого в качестве стабилизатора входит соединение мышьяка, а в качестве наполнителя алюминиевый порошок. На основе этой композиции получают пленочный клей, армированный стеклянной тканью. Клей применяют для склеивания металлов. В случае склеивания нержавеющей стали марки 304 ее поверхность подвергают травлению в фосфатных ваннах. Отверждение клея проводят при 300 °С и давлении 1,4 МПа в течение 2 ч.

Разрушающее напряжение при сдвиге клеевых соединений нержавеющей стали 304 на клее PI-1101 составляет (в МПа):

В исходном состоянии при комнатной температуре	19,6
При 290 °С после выдержки	
1 ч	11,2
10 ч	13,3
1000 ч	9,8
При 370 °С после выдержки	
1 ч	9,1
10 ч	7,7
60 ч	7,7
При комнатной температуре после воздействия	
воды в течение 30 сут	14,7
Соляного тумана в течение 30 сут	14,0
Изопропилового спирта в течение 7 сут	18,2

Клей Метлбонд 840 (фирма «Narmco», США) [18] по своим свойствам и назначению близок к клеям FM-34 и PI-5505. При склеивании соединений сотовой конструкции из неметаллических сотопласта и обшивок, пропитанных полибензимидазольным связующим, прочность клеевых соединений характеризуется следующими данными:

Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа	
при 24 °С	2,1—2,5
» 340 °С	0,9—1,2
после старения при 340 °С в течение 200 ч	
при 24 °С	1,2—1,6
» 340 °С	1,2—1,3
Разрушающее напряжение при равномерном отрыве, МПа	
при 24 °С	2,1—2,5
» 340 °С	0,9—1,0
после старения при 340 °С в течение 200 ч	
при 24 °С	1,3—2,1
» 340 °С	1,7—1,8

Клей NR-150B [29, 31] (фирма «Dupont», США) выпускается в виде концентрированного низковязкого раствора в диметилформамиде. При отверждении полимера образуется высокомолекулярный линейный полимер аморфного строения. Клеевые соединения на клее NR-150B отличаются высокой прочностью и стойкостью к термоокислительной деструкции. Благодаря линейной структуре полимера они имеют улучшенные эластические характеристики. Клей применяют в сочетании с адгезионным грунтом того же названия. Клей и грунт имеют следующий состав (в масс. ч.):

	Клей	Грунт
Твердая смола NR-150B	100	100
Алюминиевый порошок	175	100
Аэросил	5	—
Диметилформамид	400	400

Клей NR-150B используют и в виде пленки, армированной редкой сеткой из стеклянной ткани, а также в виде пасты. В случае применения клея в виде пасты режим склеивания следующий: открытая выдержка при 22 °С — 30 мин, затем при 200 °С — 3 ч и при 400 °С — 2 ч. После этого образцы прессуют в прессе при 415 °С и давлении 17,5 МПа в течение 7 мин, после чего охлаждают до температуры ниже 316 °С и извлекают из пресса. Разрушающее напряжение при сдвиге клеевых соединений титанового сплава при комнатной температуре составляет 28,7—35 МПа и для нержавеющей стали 19 МПа. При 260 °С клеевые соединения сохраняют не менее 50% исходной прочности.

При склеивании нержавеющей стали с полиимидным углепластиком разрушающее напряжение при сдвиге составляет 7,7 МПа при комнатной температуре, а при 315 °С сохраняется 62% исходной прочности. Старение при 315 °С в течение 120 ч, а также 20 циклов перепада температур от 23 °С до 315 °С не влияет на прочность клеевых соединений.

Клей применяется в авиационной и ракетной технике для склеивания титановых сплавов и сотовых конструкций.

Клеи NR-150A2G и NR-150B2G представляют собой модификации клея NR-150B [32]. При их отверждении также образуются продукты линейного строения. Клеи рекомендованы для работы при температурах 260 и 343 °С соответственно. Используются они главным образом для склеивания углепластиков между собой и с металлами. Клеи выпускаются в виде 50%-ных растворов в метилпирролидоне. Наполнителем клеев является алюминиевый порошок, который вводится в количестве 30% (из расчета на твердую смолу). Применяются клеи в виде пленок, армированных стеклянной тканью. При склеивании клеями титанового сплава 6-4 удается получить следующие значения разрушающего напряжения клеевых соединений при сдвиге: для клея NR-150A2G при 23 °С — 35 МПа и при 260 °С — 21 МПа, для клея NR-15B2G при 23 °С — 26,6 МПа и при 316 °С — 9,8 МПа.

Клеи P4/A5F и P4A/A5FA (фирма «TRW Systems», США) [29] представляют собой системы, состоящие из грунтов P4 и P4A и клеев A5F и A5FA соответственно. Иногда клей и грунт дополнительно модифицируют, вводя в их состав 5 масс. ч. пятиокиси мышьяка. Составы клеев и грунтов (в масс. ч.) приведены ниже:

	P4	A5F	P4A	A5FA
Твердая смола P11BA . .	50	50	50	50
Твердая смола Al-1137 . .	50	50	50	50
Алюминиевый порошок . .	100	175	100	175
Аэросил	—	5	—	5
As_2O_5	—	—	5	5
Диметилформамид	400	150	400	150

Склеивание осуществляют следующим образом: конструкцию помещают в вакуумный мешок, находящийся в автоклаве, нагревают до 300 °С со скоростью 2—4 град/мин под давлением 0,7 МПа и выдерживают в этих условиях в течение 1 ч. Окончательное отверждение проводят на воздухе при 288 °С в течение 16 ч. Данные по прочности клеевых соединений при сдвиге различных материалов на клеях P4/A5F и P4A/A5FA приведены в табл. III.4.

Клеевые соединения на этих клеях выдерживают воздействие температуры 260 и 315 °С в течение 1000 ч. Данные по изменению прочности клеевых соединений нержавеющей стали на клее P4A/A5FA в процессе старения при 250 и 300 °С приведены на рис. III.21.

Образцы клеевых соединений на клее P4A/A5FA были подвергнуты термоудару по следующей методике: образцы помещали в термостат, нагретый до 316 °С, и после установления температуры сразу переносили в криостат с жидким азотом, где они охлаждались до — 221 °С; после охлаждения до — 221 °С образцы немедленно переносили в криостат с жидким водородом, где они

охлаждались до — 253 °С, затем образцы переносили в термостат с температурой 316 °С; после установления температуры образцы извлекали из термостата и оставляли охлаждаться до комнатной температуры. После такого термоудара образцы имели разрушающее напряжение при сдвиге 16,1 МПа вместо исходного 19,3 МПа.

Таблица III.4. **Прочность клеевых соединений на клеях P4/A5F и P4A/A5FA**

Марка клея	Склеиваемый материал	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа				
		−253 °С	−221 °С	22 °С	260 °С	315 °С
P4/A5F	Титановый сплав Ti-6Al-4V	22,1—30,1	25,3—33,5	27,6—28,7	22,1—22,2	12,7—13,0
P4/A5F	Нержавеющая сталь 17-7	—	23,2—23,7	—	—	—
P4A/A5FA	Нержавеющая сталь 17-7	23,2—23,7	—	18,6—19,1	15,5—16,2	9,9—11,5

Клеевые соединения на клее P4/A5F хорошо выдерживают старение в напряженном состоянии. Клеевые соединения нержавеющей стали сохраняют 101, 98 и 70% исходной прочности после

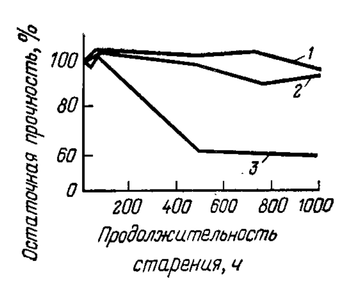


Рис. III.21. Изменение прочности (при сдвиге) клеевых соединений нержавеющей стали на клее P4A/A5 FA в процессе старения при 204 (*1*), 260 (*2*) и 306 °С (*3*).

старения в течение 1000 ч при температурах соответственно 204, 260 и 316 °С и напряжении 8,9—5,7 МПа.

Термический коэффициент линейного расширения клея A5F в интервале температур от — 253 до 316 °С изменяется от $22{,}86 \cdot 10^{-6}$ 1/°С при —220 °С до $59{,}94 \cdot 10^{-6}$ 1/°С при 100 °С и выше.

Клей применяется в авиационной и ракетной технике для склеивания титановых сплавов и сотовых конструкций.

Клей Нолимид А380 (фирма «Rhone Poulenc», Франция) [18] сочетает в себе высокие прочности, характерные для полибензимидазольных клеев, и исключительную стойкость к термоокислительной деструкции полиимидов.

Исходный продукт для клея Нолимид А380 получают по следующей реакции:

H_2N–C_6H_4–$COCl$ + $C_6H_4(CH_3)_2$ → H_2N–C_6H_4–CO–$C_6H_3(CH_3)_2$ $\xrightarrow[-H]{O_2}$

→ (ангидрид) $\xrightarrow{CH_3OH}$

→ H_2N–C_6H_4–CO–$C_6H_3(CO_2CH_3)(COOH)$ $\xrightarrow{H_2}$

→ H_2N–C_6H_4–$CH(OH)$–$C_6H_3(CO_2CH_3)(CO_2H)$ $\xrightarrow{\text{полимеризация}}$

→ ···–C_6H_4–$CH(OH)$–$C_6H_3(CO)_2N$–···

В состав клея входит соединение мышьяка в качестве стабилизатора и алюминиевая пудра в качестве наполнителя. Растворителем клея является N-метилпирролидон.

Клей выпускают в виде липкой пленки, армированной стеклянной сеткой. Масса 1 м² пленки 650 г. Она содержит в своем составе 15% растворителя — N-метилпирролидона.

Пленочный клей применяют в сочетании с жидким подслоем. Подслой готовят путем растворения грунта Нолимид П380 в метаноле. Подслой наносят в один или в два слоя. В случае однослойного нанесения подслой сушат при 90 °С в течение 10 мин, при двухслойном нанесении первый слой сушат при 90 °С в течение 10 мин, после чего сразу же наносят второй слой и сушат при 90 °С в течение 1 ч. Для отверждения клеевое соединение помещают в пресс, предварительно нагретый до 315 °С, и выдерживают при 315 °С и давлении 0,35 МПа в течение 1,5 ч. После отверждения проводят дополнительную термообработку в среде циркулирующего воздуха; при этом за 1 ч повышают температуру от комнатной до 300 °С, затем за 5 ч от 300 до 350 °С и выдерживают при 350 °С в течение 5 ч.

Клей Нолимид А380 прекрасно зарекомендовал себя при склеивании титановых сплавов. Данные о прочности клеевых соединений титанового сплава на клее Нолимид А380 в интервале температур 20—450 °С приведены на рис. III.22.

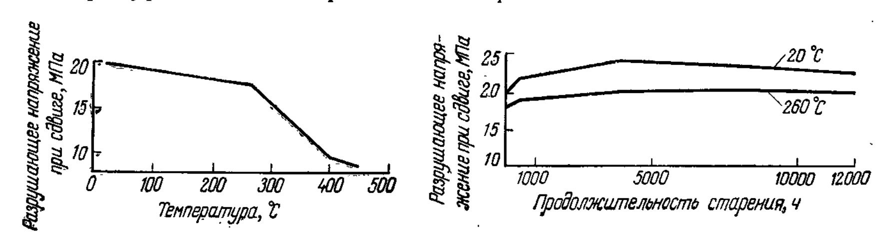


Рис. III. 22. Зависимость разрушающего напряжения при сдвиге клеевых соединений титанового сплава на клее Нолимид А380 от температуры.

Рис. III. 23. Изменение прочности клеевых соединений титанового сплава Ti-2Cu на клее Нолимид А380 в процессе старения при 260 °С.

Клей Нолимид А380 характеризуется стойкостью к воздействию повышенных температур. Если принять за критерий конструкционной прочности разрушающее напряжение при сдвиге, равное 7 МПа, то клеевые соединения на этом клее способны работать при 300 °С 9000 ч, при 350 °С — 500 ч, при 375 °С — 100 ч, при 400 °С — 25 ч и при 450 °С — 1 ч. Показатели прочности клеевых соединений титанового сплава на клее Нолимид А380 после старения при 260 и 300 °С приведены на рис. III.23 и III.24. В табл. III.5 приведены данные по изменению прочности клеевых соединений в процессе старения при 340, 375, 400 и 450 °С.

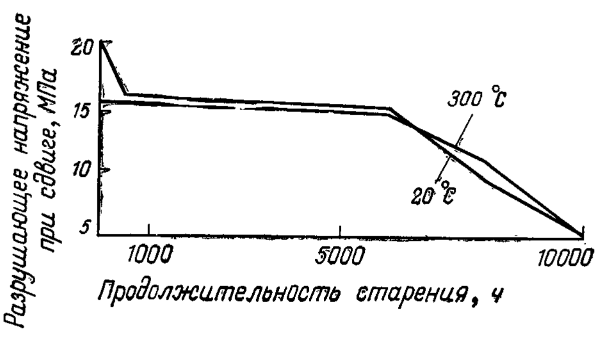


Рис. III. 24. Изменение прочности клеевых соединений титанового сплава Ti-2Cu в процессе старения при 300 °С.

Клеевые соединения на клее Нолимид А380 характеризуются высокой стойкостью к действию воды. Влага не влияет даже на неотвержденный клей. После воздействия воды в течение 30 сут

прочность клеевых соединений титанового сплава составляет 13 МПа, после воздействия 100%-ной влажности при 50 °С — 15 МПа. Прочность, равная 13 МН/м², сохраняется также после циклического воздействия соляного тумана в течение 100 ч и температуры 300 °С в течение 500 ч.

Таблица III.5. **Изменение прочности клеевых соединений на клее Нолимид А380 в процессе старения**

Температура старения, °С	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа								
	до старения	10 ч	20 ч	50 ч	100 ч	200 ч	300 ч	400 ч	500
340	9,8	—	—	—	14,0	12,6	11,9	9,8	8,0
375	14,0	11,5	—	8,8	7,5	—	—	—	—
400	9,8	9,5	8,0	4,9	—	—	—	—	—
450	8,4	7,0 *	4,9 **	—	—	—	—	—	—

* Испытано после старения в течение 1 ч.
** Испытано после старения в течение 2 ч.

Исключительные свойства клея Нолимид А380 определили его назначение — склеивание титановых сплавов в конструкциях сверхзвуковых транспортных и боевых самолетов.

Клей с высокими физико-механическими характеристиками получают также на основе амидоимидной смолы Amoco-Al-1137 [33]. Растворителем клея является диметилформамид. В качестве наполнителя применяют алюминиевый порошок, тиксотропной добавкой является аэросил.

Склеивание с помощью этого клея проводят в прессе при 315 °С и давлении 1 МПа в течение 1 ч. Клеевые соединения характеризуются исключительной стойкостью к термоокислительной деструкции и сохраняют высокую прочность после длительного воздействия температуры 315 °С как в нагруженных, так и в ненагруженных конструкциях.

Клей применяется для склеивания титана с боропластиком, при этом прочность клеевого соединения выше прочности боропластика.

Клей LARC-3 (фирма «Nasa», США) получают на основе продукта сополимеризации диангидрида бензофенонтетракарбоновой кислоты, пиромеллитового диангидрида и изомеров диаминобензофенона [34]. Разрушающее напряжение при сдвиге клеевых соединений на клее LARC-3 составляет 28 МПа при комнатной температуре и 14 МПа при 250 °С. Этот клей можно использовать для склеивания полиимидных стеклопластиков и полиимидных графитопластов, алюминия, армированного борными волокнами, а также этого композиционного материала с титаном, титана с титаном.

Клей LARC-13 [34] получают на основе продукта взаимодействия надикового ангидрида, диангидрида бензофенонтетракарбоновой кислоты и диаминобензофенона. Разрушающее напряжение при сдвиге клеевых соединений на клее LARC-13 составляет 17,5—21 МПа как при комнатной температуре, так и при температурах до 250 °С. Клей имеет исключительную адгезию к графитополиимидным композиционным материалам и используется для соединения обшивок из этих материалов с сотовым заполнителем из полиимидного стеклопластика в самолете YF-12.

В СССР разработаны полиимидные связующие СП-1 и ПИР-2, которые можно использовать в качестве основы полиимидных клеев [35, с. 315].

Клей СП-6К [21] позволяет получить клеевые соединения, прочность которых не изменяется в интервале температур 20—300 °С. Отверждается клей при 300 °С и давлении 0,2—0,3 МПа в течение 1 ч. Клеевые соединения на клее СП-6К при 300 °С работают 1000 ч. Прочность клеевых соединений стали 30ХГСА при неравномерном отрыве составляет 100 МН/м при 20 °С и 130 МН/м при 300 °С.

Соединения металлов на клее СП-6К характеризуются следующими значениями выносливости и длительной прочности:

	20 °С	300 °С
Длительная прочность		
напряжение сдвига, МПа	5	4,2
время до разрушения, ч	500	500
Выносливость		
напряжение сдвига, МПа	3	10^7
число циклов до разрушения	2	10^7

Клей СП-6К обладает высокой стойкостью к воздействию воды и искусственного тропического климата:

	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа	
	20 °С	300 °С
Исходные данные	9,7	9,5
Выдержка в камере тропического климата в течение 90 сут	9,9	8,6
Воздействие воды в течение 30 сут	5,1	8,4

Клей СП-6К может применяться как для закрытых клеевых соединений, так и для соединений сотовой конструкции. В соединениях сотовой конструкции клей способен работать при 300 °С в течение 1000 ч. Клей можно использовать как в жидком виде, так и в виде пленки. Пленочный клей, как правило, получают путем пропитки стеклянной ткани.

КЛЕИ НА ОСНОВЕ ПОЛИХИНОКСАЛИНОВ

Полихиноксалины [3, 6, 29, 36] получают при взаимодействии ароматических тетрааминов, например 3,3'-диаминобензидина, с арилсодержащими α,β-дикарбонильными соединениями, например с дигидратом ди[4-(формилкарбонил)фенилового] эфира по следующей схеме:

$\cdot 2H_2O$

Для получения полифенилхиноксалинов вместо дигидрата можно использовать ди[4-(бензилкарбонил)фениловый] эфир

Сравнивая между собой свойства полихиноксалинов и полифенилхиноксалинов, следует отметить, что вторые отличаются более высокой стойкостью к термоокислительной деструкции, лучшей растворимостью и легче получаются. Данные по стойкости полихиноксалинов и полифенилхиноксалинов различного строения к воздействию температуры 400 °C приведены на рис. III. 25 и III. 26.

Растворителем для этих полимеров является ксилол или *м*-крезол. Иногда применяют смесь этих растворителей. Для приготовления клеев применяют 20%-ные растворы полимеров.

По сравнению с полиимидами и полибензимидазолами полихиноксалины проявляют бóльшую стойкость к термоокислительной деструкции, на их основе можно получить пленочные клеи, содержащие и выделяющие при склеивании незначительное количество летучих (около 0,1%).

Прочность клеевых соединений нержавеющей стали на полихиноксалиновых клеях после старения при 371 °C в течение 500 ч снижается только на 25%, после старения при 538 °C в течение 10 мин сохраняется около 41% исходной прочности [37].

На основе полихиноксалина, схема получения которого приведена выше, получают пленочный клей, армированный стеклянной

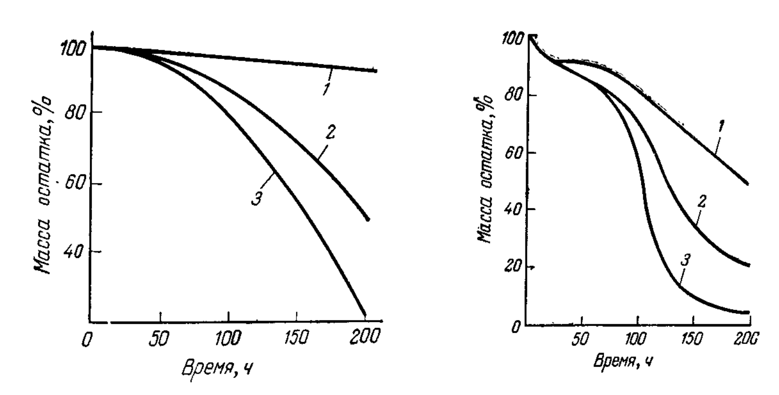


Рис. III. 25. Результаты изотермического термогравиметрического анализа некоторых полифенилхиноксалинов при 400 °C на воздухе.

Рис. III. 26. Результаты изотермического термогравиметрического анализа некоторых полихиноксалинов при 400 °C в среде воздуха:

тканью. В качестве наполнителя клея используют аморфный бор. Пленочный клей содержит 11,3% летучих продуктов. Отверждение клея проводят в прессе при давлении 1,4 МПа с выдержкой в течение 1 ч последовательно при 344, 426 и 455 °С в атмосфере азота. При склеивании нержавеющей стали 17-7 удается получить следующие значения разрушающего напряжения клеевых соединений при сдвиге (в МПа):

При комнатной температуре	23,5
При 316 °С	
после выдержки при этой температуре	
в течение 1 ч	20,5
в течение 200 ч	16,0
При 371 °С	
после выдержки при этой температуре	
в течение 1 ч	12,5
в течение 50 ч	17,8
При температуре 538 °С после выдержки в течение 10 мин	9,3

Для получения клеев применяют также хиноксалины следующего строения [38]:

На основе этого полимера получают пленочный клей, армированный стеклянный тканью, предварительно обработанной аппретом А-1100. В качестве наполнителя в клее также используют аморфный бор. Содержание летучих продуктов в пленочном клее составляет 3,8%. Склеивание осуществляют по следующему режиму: выдержка по 1 ч при 426 и 455 °С и давлении 1,4 МПа. Отверждение клея проводят в среде азота. Последующая термообработка после склеивания не требуется. При склеивании нержавеющей стали 17-7 удается получить следующие значения разрушающего напряжения клеевых соединений при сдвиге (в МПа):

При комнатной температуре	23,2
При 371 °С	
после выдержки при этой температуре	
в течение 1 ч	11,0
в течение 50 ч	11,7
При 538 °С после выдержки в течение 10 мин	9,0

Известны также клеи на основе полифенилхиноксалина, имеющего формулу

На основе этого продукта получают пленочный клей, армированный стеклянной тканью. Пленку высушивают до содержания летучих 0,18%. Склеивание проводят в автоклаве под давлением 0,35 МПа при подъеме температуры от комнатной до 400 °С в течение 1 ч и с выдержкой при этой температуре в течение 30 мин. При склеивании титанового сплава удается получить следующее значение разрушающего напряжения при сдвиге (в МПа):

При комнатной температуре	33,2
При 232 °С	24,5
При 232 °С после старения при 232 °С в течение 5000 ч	24,3
При 232 °С после старения при 232 °С в течение 8000 ч	23,5
При 315 °	2,4

Следует отметить, что при 315 °С наблюдается размягчение полимера, поскольку температура стеклования его составляет 290 °С. После выдержки склеенных образцов в течение 60 сут под нагрузкой 7 МПа не обнаружено никакой ползучести клея.

Клеи на основе полифенилхиноксалинов можно использовать не только для склеивания металлов, но и для склеивания сот с обшивками. Данные о прочности клеевых соединений сотовой конструкции на полифенилхиноксалиновом клее приведены ниже:

	Сотовый заполнитель	
	из титанового сплава	из полиимидного стеклопластика
Разрушающее напряжение при равномерном отрыве, МПа		
при 20 °С	5,6	6,8
» 232 °С	5,3	5,8
Прочность при расслаивании при 20 °С, МН/м	42	31

Фирма «Boing» (США) выпускает два полифенилхиноксалиновых клея — марок PPQ11 (IMW) и PPQ401. Более подробно приводятся свойства клея PPQ11 [29]. Он состоит из 100 масс. ч. смолы PPQ11, 175 масс. ч. алюминиевого порошка, 5 масс. ч. аэросила и 150 масс. ч. растворителя (*о*-ксилол и *м*-крезол в соотношении 1 : 1 по объему). Клей получают в виде пленки, армированной стеклянной тканью. Склеивание осуществляют при 370 °С и давлении 0,35 МПа в течение 1 ч. Данные о прочности клеевых соединений металлов на этом клее приведены ниже:

	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа		
	22° С	260 °С	315 °С
Титановый сплав Ti-6Al-4V	19—23,2	10,8—18,7	3,0—3,2
Нержавеющая сталь 17-7	—	12,9	—

Клей имеет исключительную стойкость к старению под нагрузкой. При 204 °C и нагрузке 7,7 МПа клеевые соединения выдерживают 1000 ч с сохранением 80% исходной прочности. При 260 °C и нагрузке 8,3 МПа один образец выдержал 2 ч, а второй сохранил 61% исходной прочности после 1000 ч испытания. При 316 °C и нагрузке 2,3 МПа один образец разрушился через 86 ч, второй сохранил 18% начальной прочности после 1000 ч испытания.

КЛЕИ НА ОСНОВЕ ПОЛИБЕНЗТИАЗОЛОВ И ПОЛИБЕНЗОКСАЗОЛОВ

Полибензтиазолы и полибензоксазолы получают при конденсации производных двухосновных кислот с 3,3′-димеркаптобензидином и с 3,3′-дигидроксибензидином. Потери массы для полибензтиазола на воздухе при 600 °C составляют 6%.

По свойствам клеев на основе этих полимеров в литературе имеются весьма ограниченные сведения. Исходя из этих данных, можно сделать выводы, что они способны кратковременно работать при температурах до 535 °C (2, с. 264). Однако, учитывая тот факт, что по термической стойкости полибензтиазолы и полибезоксазолы подобны полибензимидазолам, можно предположить, что при длительном воздействии температур 260—360 °C прочность клеевых соединений будет сравнима с прочностью клеевых соединений на полибензимидазольных клеях. Некоторые данные по прочностным характеристикам клеевых соединений титанового сплава на полибензтиазолах и полибензоксазолах приведены в табл. III.6.

Таблица III.6. **Прочность клеевых соединений титанового сплава на клеях на основе полибензтиазолов и полибензоксазолов**

Температура испытания, °C	Условия старения	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа		Температура испытания, °C	Условия старения	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа	
		полибензтиазольный клей	полибензоксазольный клей			полибензтиазольный клей	полибензоксазольный клей
25	—	15,1	13,7	425	—	7,7	7,0
326	—	12,7	12,1	425	1 ч при 425 °C	3,6	3,0
360	1 ч при 360 °C	10,8	8,4	535	—	4,2	3,6
360	10 ч при 360 °C	4,0	2,9	535	1 ч при 535 °C	2,5	1,6

Известен клей на основе поли-2,2-(*м*-фенилен)-6,6-бензтиазола. В качестве наполнителя используют 50 масс. ч. алюминиевой пудры и 20 масс. ч. тиоарсената мышьяка. Клей получают в виде пленки, армированной стеклянной тканью 112А-1100. Склеивание проводят по ступенчатому режиму: выдержка образцов при 370 °C

в течение 1,5—3 мин без давления, затем по 30 мин под давлением 1,4—3,45 МПа и температурах 370, 395 и 425 °C в среде азота. В некоторых случаях потом проводят термообработку без давления в среде аргона при 453 °C в течение 3 ч. Данные о прочности клеевых соединений нержавеющей стали 17-7 на полибензтиазольном клее после отверждения по двум разным режимам приведены ниже:

	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа: 0,4 ч при 425° C и 3,5 МПа *	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа: 3 ч при 425 °C и 1,4 МПа **
При комнатной температуре	12,3	17,6
при 370 °C после выдержки при этой температуре в течение 1 ч	8,9	9,4
При 538 °C после выдержки при этой температуре в течение 10 мин	3,2	3,9
При 538 °C после выдержки при этой температуре в течение 1 ч	1,34	1,17

* С последующей термообработкой.
** Без последующей термообработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Коршак В. В.* Термостойкие полимеры. М., «Наука», 1969. 417 с.
2. *Фрейзер А. Г.* Высокотермостойкие полимеры. Пер. с англ. Под ред. А. Н. Праведникова. М., «Химия», 1971. 396 с.
3. *Dauksys R. J.*, SAMPE Quarterly, 1973, v. 5, № 1, p. 1—12.
4. Treatise on Adhesion and Adhesives. Ed. by R. L. Patrick. V. 2. New York, Marcel Dekker, Inc., 1969. 532 p.
5. Prod. Eng., 1967, v. 38, № 15, p. 20.
6. *Hergenrother P. M.*, SAMPE Quarterly, 1971, v. 3, № 1, p. 1—16.
7. *Anderson C. C.*, Ind. Eng. Chem., 1968, v. 60, № 8, p. 80—87.
8. *Darmony F. P.*, Adhes. Age, 1974, v. 17, № 3, p. 22—24.
9. Chem. Eng., 1968, v. 75, № 11, p. 78—79.
10. *Mittrop F.*, «Kunststoffe», 1969, Bd. 59, № 10, S. 685—687; Синтетические высокомолекулярные материалы (экспресс-информация ВИНИТИ), 1970, № 12, реф. 173, с. 34—38.
11. *Reinhart T. J.*, Adhes. Age, 1973, v. 16, № 7, p. 35—41.
12. «Machine Design», 1969, v. 41, № 11, p. 175.
13. *Матнишян А. А.* и др. В кн.: Клеи и их применение в технике. Л., ЛДНТП, 1975, с. 11—15.
14. *Матнишян А. А.*, *Аракелян И. М.* Там же, с. 25—27.
15. *Котон М. М.*, Пласт. массы, 1968, № 1, с. 18—25.
16. *Кейгл Ч.* Клеевые соединения. Пер. с англ. Под ред. Д. А. Кардашова. М. «Мир», 1971. 296 с.
17. *Кардашов Д. А.* Синтетические клеи. Изд. 2-е. М., «Химия», 1968. 592 с.
18. *Kantner R.*, *Litvak S.*, Adhes. Age, 1969, v. 12, № 11, p. 24—32.
19. *Litvak S.*, Adhes. Age, 1968, v. 11, № 2, p. 24—28.
20. *Петрова А. П.*, *Бек В. И.*, *Гершкохен С. Л.* В кн.: Современные клеи и склеивание пластмасс и металлов. Ч. 1. Л., ЛДНТП, 1971, с. 15—19.
21. *Петрова А. П.*, *Заманский И. М.*, *Бек В. И.* В кн.: Новые полимерные материалы, их переработка и применение в машиностроении. М., НТО «Машпром», 1972, с. 200—202.
22. *West P.*, Prod. Eng., 1967, v. 38, № 7, p. 121—123.
23. *Pascuzzi B.*, Adhes. Age, 1971, v. 14, № 2, p. 26—33.
24. *Grange P. W.*, Mater. plast. ed elast., 1974, v. 40, № 10, p. 783—790.

25. *Chair T. St., Progar D. I.*, Am. Chem. Soc. Polymer Prepr., 1975, v. 16, № 1, p. 538—543.
26. *Boschan R. H., Landis A. L., Aponyi J.* In: 21st National SAMPE Symposium and Exhibition. Los Angeles. V. 21. 1976, p. 356—361.
27. «Aerospace Technology», 1968, v. 21, № 21, p. 49.
28. *Giuliani P., Cohen C.* Assemblage Adhes. Paris, 1970, p. 115—143; РЖХим, 1971, № 14, реф. 14С729, с. 104.
29. *Vaughan R. W., Sheppard C. H.* See ref. 26, p. 362—382.
30. Treatise on Adhesion and Adhesives. Ed. by R. L. Patrick. V. 3. New York, Marcel Dekker, Inc., 1973. 240 p.
31. *Gibbs H. H.* Wide World Reiforc. Plast. New York, 11-D/1-11-D; Термостойкие пластики (экспресс-информация ВИНИТИ), 1975, № 18, реф. 122, с. 17—21.
32. *Gibbs H. H.* See ref. 26, p. 592—607.
33. Mater. Eng., 1972, v. 76, № 2, p. 43.
34. *Vaccari I. A.*, Mater. Eng., 1974, v. 80, № 6, p. 45—56.
35. Справочник по пластическим массам. Под ред. В. М. Катаева, В. А. Попова, Б. И. Сажина. Изд. 2-е. Т. 2. М., «Химия», 1975. 568 с.
36. *Smith L. P.*, Adhes. Age, 1971, v. 14, № 10, p. 44—46.
37. *Cotter I. L., Hockney M. G. D.*, Int. Metallurg. Rev., 1974, v. 19, № 9, p. 103—115.
38. *Hergenrother P. M., Levine H. H.*, J. Appl. Polymer Sci., 1970, v. 14, № 4, p. 1037—1048.
39. *McKillip W. I.*, J. Brit. Interplanetary Soc., 1971, v. 24, № 11, p. 659—683.

Глава 4

Клеи на основе различных органических полимеров

Полиуретановые клеи. Как правило, полиуретановые клеи не являются термостойкими, однако при модификации их некоторыми продуктами, например карборансодержащими соединениями, удается получить исключительно термостойкие системы.

Клей ВК-20 представляет собой полиуретановый клей, модифицированный карборансодержащими соединениями [1; 2, с. 36; 3]. Клеевые соединения на этом клее способны работать при 350—400 °С длительно (до 500 ч) и при 800 °С — кратковременно. Жизнеспособность клея составляет 5—7 ч при 20—25 °С. Склеивание клеем проводят при 150 °С и давлении 0,03—0,15 МПа в течение 3 ч. Данные о прочности клеевых соединений при склеивании различных материалов приведены в табл. IV. 1.

Таблица IV.1. **Прочность клеевых соединений различных материалов на клее ВК-20**

Склеиваемый материал	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа								
	−60 °С	20 °С	100 °С	200 °С	300 °С	350 °С	400 °С	500 °С	800 °С
Сталь 30ХГСА	19,8	19,7	16,0	9,2	8,2	8,0	7,0	4,1	1,3
Титановый сплав ОТ-4	—	16,0	—	—	—	6,5	6,0	4,0	0,7
Латунь Л-62	16,7	16,3	15,9	13,3	5,7	4,9	—	1,2	—
Латунь Л-62 серебряная	11,2	15,9	10,1	4,2	2,7	2,6	—	—	—
Силикатное стекло	—	12,5	—	—	10,8	12,7	8,8	7,1	—

Хорошие результаты получены при использовании клея ВК-20 для соединения неметаллических материалов с металлами.

Данные по изменению прочности клеевых соединений стали 30ХГСА в процессе старения приведены в табл. IV. 2.

Высокая термостойкость клея ВК-20 подтверждается также данными термогравиметрического анализа: при нагревании клея до 400 °С потери массы не превышают 10%.

Клеевые соединения на клее ВК-20 способны работать под нагрузкой при температурах от 20 до 400 °С, что свидетельствует о высокой длительной прочности. Данные о длительной прочности клеевых соединений стали 30ХГСА на клее ВК-20 приведены в табл. IV. 3.

Таблица IV. 2. **Изменение прочности клеевых соединений стали 30ХГСА на клее ВК-20 в процессе старения**

Режим старения		Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа			Режим старения		Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа		
температура, °С	продолжительность, ч	20 °С	350 °С	400 °С	температура, °С	продолжительность, ч	20 °С	350 °С	400 °С
Исходные данные	—	19,7	8,0	7,0	400	5	6,1	—	7,1
						25	4,6	—	7,3
350	50	7,2	6,6	—		100	5,1	—	5,2
	100	4,6	4,7	—		300	5,0	—	—
	500	3,1	2,2	—		450	4,3	—	—

Клеевые соединения на клее ВК-20 могут эксплуатироваться в условиях перепада температур от −60 до 350 °С, при воздействии солнечной радиации, морского тумана и влаги, они стойки к действию топлив и масел (прочность практически не снижается).

Таблица IV. 3. **Длительная прочность клеевых соединений стали 30ХГСА на клее ВК-20**

Температура, °С	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа					
	0,1 ч	1 ч	10 ч	10^2 ч	$5\cdot10^2$ ч	10^3 ч
20	16,0	15,5	15,0	14,5	14,2	14,0
300	8,5	7,0	6,0	4,5	3,0	3,0
350	6,0	5,0	4,5	3,5	—	—
400	5,5	4,5	3,5	2,5	—	—
550	2,8	2,5	—	—	—	—

Клей ВК-20М аналогичен по составу клею ВК-20 и отличается тем, что содержит катализатор, позволяющий проводить отверждение при комнатной температуре [3, 4]. Клей отверждается при комнатной температуре в течение 5 сут, при дальнейшей выдержке клеевых соединений их прочность возрастает незначительно. Для ускорения отверждения клеевые соединения можно выдержать при 80—90 °С в течение 3 ч. При отверждении клея требуется давление 0,05—0,15 МПа. Данные по изменению прочности клеевых

соединений стали 30ХГСА на клее ВК-20М в зависимости от режима отверждения приведены в табл. IV. 4.

Таблица IV. 4. **Влияние режима отверждения на прочность клеевых соединений стали 30ХГСА на клее ВК-20М**

Режим отверждения		Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа			Режим отверждения		Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа		
температура, °С	продолжительность	20 °С	300 °С	400 °С	температура, °С	продолжительность	20 °С	300 °С	400 °С
20	3 сут	5,7	8,3	3,6	80	3 ч	9,9	7,4	3,5
	5 сут	8,2	8,6	3,5		5 ч	10,2	8,6	4,2
	7 сут	8,6	8,3	3,2	90	3 ч	9,3	8,7	3,5
	10 сут	8,4	7,8	3,5		5 ч	9,2	7,9	3,3

Клей ВК-20М имеет хорошую адгезию к различным металлам (алюминиевому сплаву Д16АТ, стали 30ХГСА, титановым сплавам) и неметаллическим материалам (главным образом к стеклопластикам). Клеевые соединения способны выдерживать воздействие температуры до 1000 °С. Данные по изменению прочности

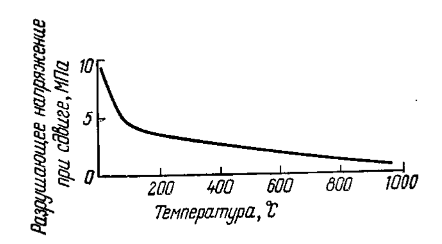


Рис. IV. 1. Зависимость разрушающего напряжения при сдвиге клеевых соединений стали 30ХГСА на клее ВК-20М от температуры.

клеевых соединений стали 30ХГСА при сдвиге в интервале температур 20—1000 °С приведены на рис. IV. 1. Испытание прочности клеевых соединений при температуре от 500 до 1000 °С проводилось после прогрева клеевого соединения до этой температуры и последующей выдержки при температуре испытания в течение 1 мин.

Высокая термостойкость клея ВК-20М подтверждается также результатами термогравиметрического анализа (рис. IV. 2), с помощью которого установлено, что потери массы клеем ВК-20М при 450 °С не превышают 10%.

Клеевые соединения на клее ВК-20М выдерживают воздействие температуры 400 °С в течение 50 ч и 500 °С в течение 25 ч. Данные по изменению прочности клеевых соединений стали 30ХГСА в процессе старения приведены в табл. IV. 5.

Таблица IV.5. **Изменение прочности клеевых соединений стали 30ХГСА на клее ВК-20М в процессе старения**

Режим старения: температура, °С	Режим старения: продолжительность, ч	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа: 20 °С	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа: 400 °С	Режим старения: температура, °С	Режим старения: продолжительность, ч	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа: 20 °С	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа: 400 °С
Исходные данные	—	7,9	3,0	500	5	4,2	3,5
					10	2,6	3,8
					25	0,3	1,8
400	10	3,6	4,1				
	15	2,5	3,3				
	25	3,0	3,1				

Клей ВК-20М является водостойким. После воздействия воды в течение 20 сут, пребывания в камере искусственного тропического климата в течение 30 сут прочность клеевых соединений повышается на 20—100%, что, вероятно, можно объяснить дополнительным отверждением клея. Данные по изменению прочности клеевых соединений стали 30ХГСА в процессе воздействия воды и искусственного тропического климата приведены в табл. IV.6.

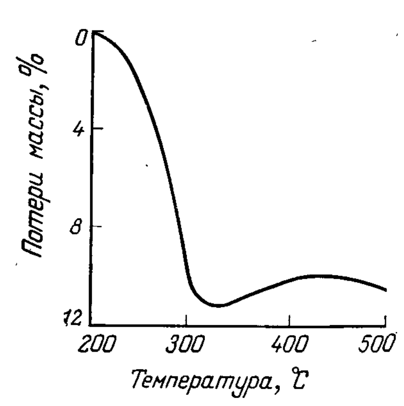


Рис. IV. 2. Результаты термогравиметрического анализа клея ВК-20М.

Клеи на основе триазинов. В качестве основы термостойких клеев [5] предложено применять несимметричные политриазины, в частности полифенилтриазины. Клеи на основе полифенилтриазинов обладают высокой стойкостью к термоокислительному старению на воздухе. Клеевые соединения способны работать при 260 °С на воздухе в течение 1500 ч. Заметное изменение свойств клеевых соединений наблюдается при нагревании их в течение 50 ч при 290 °С. Клеи применяются для склеивания металлов.

Полиамидные клеи. В качестве основы термостойких клеев для склеивания металлов можно использовать полиамид, получаемый при взаимодействии анилинфлуорена и хлорангидрида изофталевой кислоты [6]. В качестве растворителя используют диметилформамид. Отверждение клеевых композиций происходит при 300 °С в течение 2 ч. В качестве стабилизаторов клеев можно применять

Таблица IV.6. **Изменение прочности клеевых соединений стали 30ХГСА на клее ВК-20М при воздействии воды и искусственного тропического климата**

Условия испытания: среда	Условия испытания: продолжительность воздействия, сут	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа: 20 °С	300 °С	400 °С	Условия испытания: среда	Условия испытания: продолжительность воздействия, сут	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа: 20 °С	300 °С	400 °С
Исходные данные	—	6 7	3,8	3,0	Вода	10	12	7,6	3,3
Вода	10	6,8	3,8	2,7		20	8,2	6,8	2,9
	20	8,3	7,7	2,7	Камера тропического климата	30	12,8	7,6	3,0

полиариленхиноны. Данные по прочности клеевых соединений на термостойких полиамидных клеевых композициях со стабилизатором и без него приведены ниже:

	Полиамидный клей: без стабилизатора	Полиамидный клей: с полиариленхиноном
Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа		
при 20 °С	6	8
» 250 °С	3	6
Разрушающее напряжение при равномерном отрыве МПа		
при 20 °С	12	13
» 250 °С	8	11

Представляет интерес применение в качестве основы термостойких клеев кеталей ацетофенона, которые при отверждении превращаются в полифенилен [6]. Клеевые композиции отверждаются при 300 °С в течение 1,5 ч. Разрушающее напряжение клеевых соединений при сдвиге в интервале температур 20—300 °С составляют 5,0—5,5 МПа. Прочность клеевых соединений не изменяется после старения при 400 и 450 °С в течение 10 ч. Введение в композицию низкомолекулярных полифениленов повышает прочность клеевых соединений при сдвиге до 8 МПа (при 20 и 300 °С).

Клеи на основе арилцианатов. Арилцианаты при температуре 200 °С циклизуются с образованием полиизоцианатов. Клеевые композиции на основе арилцианатов [6] имеют хорошую адгезию к металлам, стеклу и другим материалам, не содержат в своем составе растворителей. По физико-механическим характеристикам

и по теплостойкости некоторые клеи на основе арилцианатов превосходят эпоксидные. Кроме того, они обеспечивают высокую прочность клеевых соединений стали 30ХГСА при неравномерном отрыве (до 500—600 МН/м). Отверждение клеевых композиций происходит при 200 °С в течение 1 ч. Разрушающее напряжение при сдвиге клеевых соединений стали 30ХГСА на этих клеях составляет 20—28 МПа при 20 °С и 10—27 МПа при 250 °С; разрушающее напряжение при равномерном отрыве равно 58—80 МПа при 20 °С и 12—30 МПа при 250 °С.

Для получения клеев можно использовать также полиизоцианураты [7]. Клеевые соединения имеют разрушающее напряжение при сдвиге при 205 °С 6,9 МПа. Температура отверждения клеев составляет 205 °С. Снизить температуру отверждения можно, вводя в клеи нафтенат кальция.

Клеи на основе полифосфазенов. Для создания термостойких клеев представляют интерес полидиоксиариленфосфазены (ПАФ) [9, 10]. Эти продукты отличаются повышенной термостабильностью, негорючестью, огнестойкостью и гидролитической устойчивостью. Отверждение ПАФ происходит при повышенных температурах (180—250 °С) в присутствии некоторых окислов металлов (ZnO, MgO, CaO, BaO, CdO) с образованием связей —O—Me—O—, которые обусловливают термостойкость композиции при 300—500 °С. Лучшие результаты получаются при введении 10% (от массы ПАФ) ZnO.

Клеевые композиции могут быть приготовлены в виде порошков или в виде растворов. В случае использования порошковых композиций прочность клеевых соединений стали Ст. 3 несколько ниже и составляет 7 МПа.

Клеевую композицию наносят на склеиваемые поверхности, предварительно подогретые до 90—100 °С, затем поверхности соединяют и при давлении 0,5—0,8 МПа проводят термообработку по ступенчатому режиму — 2 ч при 180 и 1 ч при 250 °С. Данные по прочности клеевых соединений приведены в табл. IV. 7.

Клеевые соединения имеют повышенную водостойкость: после пребывания в воде в течение 2000 ч прочностные характеристики

Таблица IV.7. **Прочность клеевых соединений стали 30ХГСА, выполненных клеем на основе поли-*м*-диоксиариленфосфазена**

Состав композиции, масс. ч.	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа		
	20 °С	300 (после 100 ч старения при 300 °С)	400 °С
ПАФ — 100, ZnO — 10	9,6	3,8	4,7
ПАФ — 100, ZnO — 10, асбест переработанный — 50	12,1	4,6	3,2

их не изменяются, однако после кипячения клеевых соединений в воде в течение 100 ч их прочность снижается почти вдвое.

Температура отверждения клеев на основе ПАФ может быть значительно снижена (до 20—60 °С) при введении в их состав низкомолекулярных кремнийорганических соединений — алкилацетоксисиланов. Взаимодействие между собой этих соединений может происходить как в присутствии оловоорганического катализатора, так и без него. Клеи отличаются повышенной термостойкостью и гидролитической устойчивостью. Клеевые композиции готовят путем растворения исходных продуктов в спирте или ацетоне. Клей наносят на склеиваемые поверхности, выдерживают при комнатной температуре до отлипа, после чего поверхности соединяют, и клей отверждают под давлением 0,6—0,8 МПа. Данные о прочности клеевых соединений алюминиевого сплава 2024 после отверждения по различным режимам приведены в табл. IV. 8.

Клеевые соединения на основе ПАФ, модифицированных кремнийорганическими соединениями, характеризуются сравнительно невысокой прочностью. Дополнительная термообработка при 200 °С в течение 3 ч позволяет повысить исходное разрушающее напряжение при сдвиге клеевого соединения титанового сплава с 3,6 до 12 МПа, а после выдержки при 300 °С — с 3,4 до 10,5 МПа.

Клеи, способные длительно работать при 250 °С и сохраняющие прочностные характеристики при температурах до 400 °С и выше, получают на основе ненасыщенных полиэфиркарборанов [11]. Полиэфиркарбораны синтезируют поликонденсацией гликолей с малеиновой кислотой или ее ангидридом с последующим взаимодействием полученного продукта с производными насыщенных дикарбоновых кислот, например с хлорангидридами *м*- и *п*-карборандикарбоновых кислот. При нагревании таких отвержденных полиэфиров на воздухе до 400 °С потери массы составляют 3—5%, а при 800 °С — 40—50%. Клеевые композиции на основе этих полиэфиркарборанов имеют высокую прочность при 250 °С.

Таблица IV.8. **Прочность клеевых соединений алюминиевого сплава 2024, выполненных клеями на основе ПАФ, модифицированных кремнийорганическими соединениями**

Состав композиции, масс. ч.	Режим отверждения		Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа		
	температура, °С	продолжительность, ч	20 °С	после выдержки в течение 1 ч при 300 °С	после выдержки в течение 1 ч при 400 °С
ПАФ — 100, алкоксисилан — 50, катализатор — 5	20	24	3,3	2,8	—
	20	240	7,0	4,0	—
	60	10	7,0	4,5	—
ПАФ — 100, алкилацетоксисилан — 56	20	24	3,6	3,4	3,1
	20 + 200	24+3	12,0	10,5	—

Клеи на основе полисульфонов [12] способны работать при температурах до 425 °С. Они характеризуются стойкостью к действию щелочей, сильных кислот, масел, нефтепродуктов и алифатических углеводородов. Хуже они работают в среде ароматических углеводородов, кетонов, эфиров и растворителей. Механическая прочность клеевых соединений не изменяется в интервале температур от —60 до 190 °С, при температурах до 150 °С клеевые соединения не проявляют никакой ползучести.

Примером клея на основе полисульфонов является клей Сульфон 47 (фирма «Union Carbide», США). Склеивание проводят в прессе при 315 °С и давлении от 0,35 до 0,7 МПа, в течение 3—7 мин.

Клей может применяться как в виде пленки, так и в виде раствора. В том случае, когда используют жидкий клей, его наносят на обе склеиваемые поверхности и дают открытую выдержку при температуре от 204 до 260 °С до полного удаления растворителя. Жидкий клей отверждается при более низкой температуре, чем пленочный, но прочность клеевых соединений на жидком клее значительно ниже, чем в случае пленочного.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Рогов Н. С., Петрова А. П., Кардашов Д. А.*, Пласт. массы, 1976, № 3, с. 63—64.
2. *Петрова А. П., Коротков Ю. В.* Основные технологические и организационные рекомендации по применению клеев для склеивания инструмента. М., ВИМИ, 1975. 76 с.
3. *Петрова А. П.* В кн.: Клеи и их применение в технике. Л., ЛДНТП, 1975, с. 4—10.
4. *Рогов Н. С., Петрова А. П.* В кн.: Клеи и технология склеивания. М., МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1976, с. 37—40.
5. Пат. США 3778412 (1973).
6. *Матнишян А. А.* и др. См. ссылку 3, с. 11—15.
7. *McKillip W. I.*, J. Brit. Interplanetary Soc., 1971, v. 24, № 11, p. 659—683.
8. *Polniaszek M. C., Schaufelberger R. H.*, Adhes. Age, 1968, v. 11, № 7, p. 25—27.
9. *Николаев А. Ф.* и др. В кн.: Современные клеи и склеивание пластмасс и металлов. Ч. 1. Л., ЛДНТП, 1971, с. 19—22.
10. *Афанасьева А. Н.* и др. См. ссылку 3, с. 15—20.
11. Авт. свид. СССР 482476; Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1975, № 32, с. 70.
12. Mater. Eng., 1973, v. 77, № 5, p. 60—62.

Глава 5

Клеи на основе элементоорганических соединений

Большую группу клеев, отличающихся высокой термостойкостью, составляют клеи на основе элементоорганических полимеров. Наиболее часто в качестве компонентов клеев применяют элементоорганические полимеры, содержащие в основной цепи следующие типы связей:

$$\geq Si{-}O{-}Si\leq ; \quad \geq Si{-}O{-}Ti\leq ; \quad \geq Si{-}O{-}Al< ;$$

$$\geq Si{-}O{-}B< ; \quad \geq Si{-}\underset{|}{N}{-}Si\leq$$

Высокая термическая стойкость и стойкость к термоокислительной деструкции элементоорганических клеев обусловлены высокой энергией связи Si—O, но в то же время ионный характер этой связи обусловливает слабое межмолекулярное взаимодействие и как следствие этого — невысокую когезионную прочность [2].

Особый интерес среди элементоорганических полимеров, применяемых для создания клеев, представляют полиорганосилоксаны (полимеры, содержащие звенья Si—O—Si [1]). В последнее время в качестве компонентов термостойких клеев все более широко применяется новый класс кремнийорганических соединений — органосилазаны, содержащие связи Si—NH—Si [3, с. 34]. Эти связи обладают высокой реакционной способностью и могут взаимодействовать с различными соединениями уже при комнатной температуре.

Силазаны могут с успехом использоваться и в качестве отвердителей других клеев на основе полимеров, содержащих OH-группы. В процессе отверждения при частичном гидролизе органосилазанов образуются олигоорганосилоксисилазаны, которые превращаются в сшитые силоксаны в атмосферных условиях.

Кроме высокой термостойкости кремнийорганические клеи обладают и другими ценными свойствами, среди которых прежде всего необходимо отметить следующие:

Таблица V.1. **Зависимость прочности клеевых соединений стали 30ХГСА от состава и структуры полиорганосилоксанов**

Полимер	Элементарное звено полимера	Содержание функциональных групп, %		Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа		Разрушающее напряжение при сдвиге Мн/м² после старения, МПа				Прочность при неравномерном отрыве при 20 °С, МН/м
						при 350 °С в течение 24 ч		при 425 °С в течение 4 ч		
		ОН	OCH_3	20 °С	425 °С	20 °С	425 °С	20 °С	425 °С	
Полиметилсилоксан	$[-Si(CH_3)(O-)-O-]_n$	3,3	1,75	10	5,5	7	5,3	6,7	5,2	45
Полиметилфенилсилоксан	$[-Si(C_6H_5)_2-O-Si(CH_3)(O-)-O-]_n$	4,8	1,5	9.9	4,5	9,4	5,3	7,5	3,8	60
Полифенилсилоксан	$[-Si(C_6H_5)(O-)-O-]_n$	6.2	0,8	5,5	4,1	6,5	4,6	6,8	4.1	18
Полифенилоксифенилпропилидендифеноксисилоксан	$[-Si(C_6H_5)-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-OH]_n$	4,32	—	11,7	4,0	3,8	3,8	5.9	4.3	75

достаточно высокую стойкость к старению в атмосферных условиях и стабильность свойств при воздействии озона, коронного разряда и солнечного света;

удовлетворительную стойкость к действию воды и атмосферы с высокой влажностью;

стойкость к воздействию радиации, а также одновременному воздействию температуры и радиации;

хорошие диэлектрические свойства в широком диапазоне температур.

К недостаткам кремнийорганических клеев следует отнести их сравнительно низкую когезионную и адгезионную прочность [4, с. 38].

Адгезионные и когезионные свойства элементоорганических клеев зависят от строения полимера, размера боковых радикалов, а также типа и содержания функциональных групп. Наибольшие значения прочности и термостойкости клеевых соединений металлов удается получить при использовании клеевых композиций на основе полимеров, содержащих ароматические ядра, связанные с атомом кремния непосредственно или через атом кислорода [5]. Зависимость прочности клеевых соединений стали 30ХГСА от состава и структуры полиорганосилоксанов приведена в табл. V. 1.

Исследование адгезии кремнийорганических полимеров к стеклянному волокну позволило получить более определенную картину и сделать выводы о том, что адгезия кремнийорганических полимеров в значительной степени зависит от типа неполярного органического радикала, введенного в макромолекулярную цепь, и не зависит от числа полярных гидроксильных и метоксильных групп [6]. Данные по адгезии различных кремнийорганических смол к стеклянному волокну приведены в табл. V. 2.

Таблица V. 2. **Влияние строения полиорганосилоксанов на адгезионную прочность**

Полиорганосилоксан	Растворитель	Адгезионная прочность, МПа	Химический состав полимеров, %			
			SiO_2	органические радикалы	$OH + OCH_3$	OH
Полиметилсилоксан	Спирт	25,7	86,5	11,1	2,4	1,1
	Ацетон	26,9				
Поливинилсилоксан	Спирт	16,5	72,8	21,6	5,6	4,3
Полифенилсилоксан	Спирт	13,0	44,3	50,2	5,5	4,5
	Ацетон	13,7				

Полученную закономерность, вероятно, можно объяснить различиями в размерах органических радикалов, а также своеобразной (спиралевидной) формой молекул полиорганосилоксанов. При

нагревании полиорганосилоксанов спиралевидные макромолекулы могут вытягиваться, при этом обнажаются полярные группы отдельных звеньев и увеличивается энергия межмолекулярного взаимодействия. По-видимому, адгезия полиорганосилоксанов к чистой поверхности стеклянных волокон объясняется наличием одинаковых «строительных единиц» в структуре полимеров и стекла и образованием прочных связей на границе полимер — стекло. Малый объем метильных групп по сравнению с фенильными способствует, по всей вероятности, более легкому «вытягиванию» спиралевидных отрезков макромолекулярных цепей и обусловливает более высокую адгезионную прочность.

Адгезия кремнийорганических клеев повышается при введении в их состав полиметаллосилоксанов, содержащих атомы бора, титана, алюминия и способных образовывать координационные связи. Наиболее высокие значения прочности клеевых соединений стали 30ХГСА удается получить при введении в состав полимеров 0,3% бора (табл. V. 3) [5, 7].

Адгезионные свойства кремнийорганических соединений улучшаются и при обработке поверхности субстратов некоторыми кремнийорганическими соединениями, содержащими два типа функциональных групп, одни из которых способны взаимодействовать с поверхностью металла, другие — со связующим. Для этой цели, в частности, используют кремнийорганический продукт АПК [8], который хотя и не приводит к существенному повышению адгезии, однако способствует сохранению исходной адгезионной

Таблица V. 3. **Влияние полиорганометаллосилоксанов на прочность клеевых соединений стали 30ХГСА, выполненных композициями на основе фенолокремнийорганической смолы Б-1**

Введенный элемент	Содержание, %	Разрушающее напряжение						Прочность при неравномерном отрыве, МН/м	
		при сдвиге до старения, МПа		при сдвиге после старения, МПа					
				при 350 °С в течение 24 ч		при 425 °С в течение 4 ч			
		20 °С	425 °С	20 °С	425 °С	20 °С	425 °С	20 °С	250 °С
—	—	7,6	2,5	3,2	1	2,2	1,7	75	—
Бор	0,3	16,0	4,8	8,0	4,5	8,0	4,7	140	80
Бор	0,05	9,3	3,6	7,1	4,3	6,8	4,0	—	—
Титан	0,16	11,0	5,0	3,0	3,2	8,1	4,8	110	60
Алюминий	0,12	5,6	2,4	4,7	3,4	3,6	4,2	—	—

прочности при длительном действии воды. Это объясняется, по-видимому, взаимодействием гидроксильных групп продукта АПК с металлом и его силанольных групп с силанольными группами

связующего. Аналогичные результаты удается получить также и в случае применения кремнийорганических продуктов МТАС (метилтриацетоксисилан) и АГМ-9 (γ-аминопропилтриэтоксисилан). Обработка поверхности нержавеющей стали этими продуктами при использовании смолы К-4 повышает стойкость покрытия к действию воды (рис. V. 1) [9].

Как указывалось выше, большинство элементоорганических клеев имеет недостаточно высокие прочностные и эластические характеристики. Повышение механической прочности клеевых соединений на таких клеях достигается модификацией их различными органическими полимерами, однако термостойкость клеев

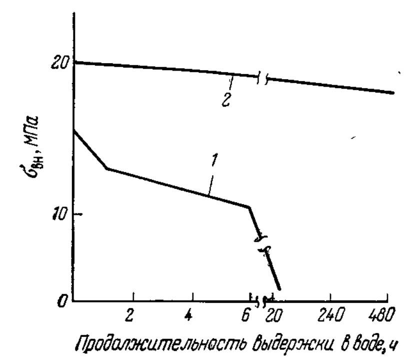


Рис. V. 1. Изменение внутренних напряжений в пленках из смолы К-4 при воздействии воды:

1—система без подслоя; *2*—система с подслоем МТАС.

при этом снижается. Известны и находят широкое применение эпоксидно-кремнийорганические, фенолокремнийорганические и другие модифицированные клеи, о которых шла речь в 1 и 2 гл. Эластические и адгезионные свойства элементоорганических клеев улучшаются при введении в их состав различных каучуков, однако термостойкость при этом также существенно снижается [10]. Данные по изменению свойств клеевых композиций на основе полиоксифенилпропилиденфеноксифенилсилоксановой смолы Б-1 при модификации их некоторыми каучуками приведены в табл. V. 4.

Многие кремнийорганические системы способны отверждаться без введения в их состав специальных отвердителей. Примерами таких систем являются клеи ВК-2, КТ-15 и др. Однако, если кремнийорганическая смола содержит значительное количество гидроксильных, винильных и других функциональных групп, для получения оптимальных свойств клея требуется введение специальных отвердителей. Некоторые клеи отверждаются и при введении эпоксидных, фенольных и других смол.

Катализатором отверждения может быть полиметилсилазоборoксан или его смесь с полиметилсилазаном [11], ускорителями — оловоорганические соединения, например диэтилдикаприлат олова. В качестве катализатора отверждения может применяться также фосфонитриланилид. При введении 5% (масс.) этого продукта в полифенилсилоксановую смолу она отверждается при 200 °С за 2 ч, тогда как в отсутствие этого продукта отверждение происходит при 350 °С [12].

Таблица V.4. **Влияние каучуков на свойства и прочность клеевых соединений сталв 30ХГСА, выполненных клеями на основе смолы Б-1**

Каучук	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа										Прочность при неравномерном отрыве при 20 °С, МН/м
	в исходном состоянии					после старения					
						300 °С—24 ч		425 °С—4 ч		1000 °С—1 ч	
	20 °С	425 °С	500 °С	800 °С	1000° С	20 °С	425 °С	20 °С	425 °С	20 °С	
Без каучука	10	3,1	—	—	—	3,5	2,0	4,0	3,0	2,0	75
Карбоксилсодержащий нитрильный каучук СКН-26-1,25	20	4,3	1,7	1,5	1,2	10	3,6	4,4	3,5	1,9	250
Нитрильный каучук СКН-40	13,7	3,1	—	—	—	—	—	1,8	0,9	—	230

Для увеличения ресурса работы кремнийорганических соединений при повышенных температурах применяют различные стабилизаторы [13, 14]. Значительный интерес в качестве стабилизаторов полисилоксанов представляют соединения металлов с переменной валентностью. Особенно эффективными стабилизаторами являются комплексные соединения церия, железа, меди, празеодима и европия. Для некоторых модифицированных элементоорганических систем весьма эффективным стабилизатором является пятиокись мышьяка [2].

В качестве наполнителей элементоорганических клеев можно применять порошки металлов, окислы, стеклянное волокно и др. Наполнители существенно улучшают прочностные и эластические свойства клеев [15]. Они, во-первых, оказывают армирующее действие, а, во-вторых, химически взаимодействуют с функциональными группами полимера. Введение наполнителя в некоторых случаях снижает пористость материала. Особенно эффективным наполнителем кремнийорганических клеев является асбест. Он вступает в химическое взаимодействие со смолой с образованием органокремнийорганических структур, обеспечивающих значительное повышение термостойкости и прочности клеевых соединений.

При использовании в качестве наполнителей элементоорганических клеев различных окислов необходимо помнить, что

некоторые из них являются катализаторами разложения элементоорганических соединений. В работе [16] исследовано влияние таких наполнителей, как окись никеля, кварц, аэросил, Al_2O_3, CaO, BeO и MgO на полидиметилсилоксан. До 300 °С добавки SiO_2 (кварц, аэросил), NiO и Al_2O_3 мало влияют на потерю массы, а выше 300 °С Al_2O_3 и аэросил заметно ускоряют разложение полимера. В присутствии CaO, BeO и особенно MgO полидиметилсилоксан разлагается с образованием низкомолекулярных циклических продуктов деполимеризации. Этот процесс особенно интенсивно протекает в интервале температур 150—350 °С. Данные по изменению массы полидиметилсилоксанов при температурах до 400 °С в присутствии различных окислов приведены на рис. V.2.

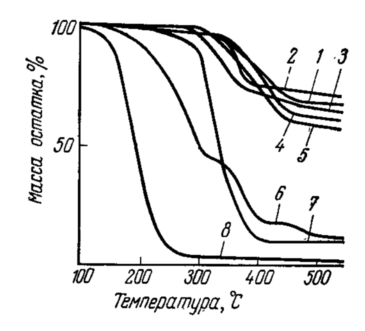


Рис. V. 2. Изменение массы полидиметилсилоксана (ПДМС) при нагревании в присутствии различных окислов:
1 — чистый ПДМС; 2 — с добавкой аэросила; 3 — Al_2O_3; 4 — NiO; 5 — кварца; 6 — BeO; 7 — CaO; 8 — MgO.

Ниже приведены свойства различных элементоорганических клеев — немодифицированных элементоорганических, органосиликатных, фенолокремнийорганических и др. Название «органосиликатные клеи» является весьма условным и фигурирует в данной книге постольку, поскольку так называют их авторы клеев. Поскольку эти клеи получают на основе кремнийорганических смол, вероятно, правильнее было бы отнести их к классу клеев на основе элементоорганических соединений.

НЕМОДИФИЦИРОВАННЫЕ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ КЛЕИ

Эти клеи, как правило, представляют собой растворы элементоорганических смол в органических растворителях, наполненные волокнистыми наполнителями или порошкообразными окислами металлов.

Клей ВК-2 представляет собой раствор кремнийорганической смолы с асбестом в качестве наполнителя [2; 17, с. 214]. Клей имеет пастообразную консистенцию, сухой остаток клея 40—50%. Клей отверждается при 270 °С и давлении 0,5—1,0 МПа в течение 3 ч. Данные о прочности клеевых соединений различных материалов на этом клее приведены в табл. V.5.

Клеевые соединения на клее ВК-2 выдерживают кратковременное воздействие температуры 1200 °С с сохранением прочности 0,7 МПа.

Клей ВК-2 является хрупким: прочность клеевых соединений стали 30ХГСА при неравномерном отрыве составляет 80—90 МН/м; в связи с этим он находит ограниченное применение. С помощью клея ВК-2 могут быть склеены металлы, пластики, а также теплостойкие неметаллические материалы.

Таблица V.5. **Прочность клеевых соединений на клее ВК-2**

Склеиваемые материалы	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа			
	20 °С	400 °С	425 °С	450 °С
Титановый сплав ВТ-4	4,2	—	3,5	—
Сталь 30ХГСА	9,0	4,8	—	—
Нержавеющая сталь 1Х18Н9Т	8,3	—	—	4,2
Стеклотекстолит	4,7	—	—	—
Сталь 30ХГСА + графит	5,1	2,3	—	—

Клей ВК-15 [2; 17, с. 219; 18] представляет собой композицию на основе соединений, взаимодействующих между собой в процессе отверждения по реакции полиприсоединения по схеме:

$$\begin{array}{c} -O-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-\overset{|}{\underset{|}{Si}}- \\ \qquad\qquad\quad CH{=}CH_2 \\ + \qquad\qquad\quad H \\ -O-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-\overset{|}{\underset{|}{Si}}- \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} -O-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-\overset{|}{\underset{|}{Si}}- \\ \qquad\qquad\quad CH_2 \\ \qquad\qquad\quad CH_2 \\ -O-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-\overset{|}{\underset{|}{Si}}- \end{array}$$

Клей ВК-15 имеет более удобную, чем ВК-2, для нанесения консистенцию — он представляет собой вязкий раствор, сухой остаток которого составляет 80—83%. В качестве наполнителя клей также содержит асбест, но гораздо более измельченный.

Клей отверждается при 150 °С и давлении 0,1—0,3 МПа в течение 2 ч. Клеевые соединения выдерживают кратковременное воздействие температур до 1200 °С. Данные о прочности клеевых соединений стали 30ХГСА на клее ВК-15 приведены в табл. V. 6.

Прочность клеевых соединений при неравномерном отрыве при 20 °С составляет 110 МН/м, а при 300 °С — 60 МН/м. Они стойки к действию воды и растворителей.

Клей предназначается для склеивания сталей, титановых сплавов и теплостойких неметаллических материалов.

Клей ЭДС-250 представляет собой композицию на основе сополимера, содержащего связи Si—N [10]. Клей отверждается без введения отвердителя или катализатора при 200 °С. Клеевые соединения на клее ЭДС-250 имеют высокую прочность,

термостойкость и адгезию к таким материалам, как латунь, алюминиевые сплавы АМГ-6 и Д16Т, титановые сплавы, сталь и пермалой. Данные по прочности клеевых соединений приведены в табл. V.7.

Таблица V.6. **Изменение прочности клеевых соединений стали 30ХГСА на клее ВК-15 в процессе старения**

Режим старения		Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа			
температура, °С	продолжительность, ч	20 °С	300 °С	350 °С	425 °С
Исходные данные	—	11,0	3,5	3,6	4,0
300	1 000	3,1	3,3	—	—
	5 000	2,9	2,8	—	—
350	1 000	2,4	—	2,5	—
	5 000	2,2	—	1,7	—
	10 000	2,1	—	1,7	—
500	500	2,0	—	—	1,5
	1 000	2,0	—	—	1,5
600	500	3,3	—	—	3,3
	1 000	3,1	—	—	3,0
700	250	1,9	—	—	—
800	50	2,5	—	—	—
1000	10	1,5	—	—	—

Клеевые соединения устойчивы к длительному старению при 250 °С (до 3000 ч) с сохранением прочности при сдвиге 2 МПа, а также к действию различных агрессивных сред (ацетон, бензин) и воды. Клей предназначен для склеивания металлов.

Таблица V.7. **Прочность клеевых соединений на клее ЭДС-250**

Склеиваемые материалы	Условия испытаний	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа	
		20 °С	250 °С
Сталь Ст. 3	Контрольные образцы	13	4,5
Сталь Ст. 3 + пермалой	То же	12	3
Сталь Ст. 3	Циклическое воздействие при температурах 250 °С и —60° с выдержкой по 1 ч (10 циклов)	11,5	5,4
Сталь Ст. 3 + пермалой	То же	7,8	4,5
Сталь Ст. 3	Старение при 250 °С в течение 125 ч	8	5
Сталь Ст. 3 + пермалой	То же	10,5	5
Сталь Ст. 3	Старение при 250 °С в течение 250 ч	6,0	3,3
Сталь Ст. 3 + пермалой	То же	7,6	5,0

Клей КТ-15 представляет собой композицию на основе кремнийорганических лаков К-47 и № 6, содержащую в качестве растворителя толуол [20, с. 282]. Клей готовится на месте потребления и рекомендуется для склеивания кремнийорганических резин между собой и с металлами. Рабочие температуры клея — от —40 до 250 °С. Склеивание проводят при 200 °С и давлении 0,2—0,3 МПа в течение 1 ч. Прочность клеевых соединений резин при равномерном отрыве при 20 °С составляет 0,4 МПа, резины 14р-2 со сталью — 1,0 МПа.

Оптические клеи ОК-60 и ОК-61 [21]. Клей ОК-60 представляет собой раствор кремнийорганической смолы К-40. Он имеет интегральное пропускание, равное 82% в ИК-области спектра в интервале длин волн от 1 до 8 мкм. Оптический клей ОК-61 представляет собой раствор кремнийорганической смолы К-42 в тетрахлорэтане. Применяют его для склеивания оптических деталей из CaF_2, NaCl, KBr, других кристаллов с показателем преломления n_D^{20} не более 1,56 — 1,58. Клей наносят на свежеполированные поверхности слоем толщиной 10—15 мкм, отверждение проводят при 100 °С в течение 3 ч. Свойства клея и клеевых соединений кристаллов приведены ниже:

Пропускание в области спектра 0,8—8 мкм, % .	93—100
Показатель преломления n_D^{20}	
жидкого клея	1,512
отвержденного клея	1,510
Разрушающее напряжение при равномерном отрыве, МПа	3,0—3,5
Теплостойкость, °С	100—120
Морозостойкость, °С	От —90 до —100
Число циклов до разрушения (+50 и —60 °С с выдержкой по 2 ч)	4
Усадка, %	13—15

Термостойкие клеи получают также на основе хлорсиланов [22]. Пример такой клеевой композиции [в % (мол.)] приведен ниже:

Фенилтрихлорсилан	20—60
Метилфенилдихлорсилан	1—15
Метилтрихлорсилан	20—45
Диметилдихлорсилан	15—40

Клеящие композиции применяют в виде раствора в органических растворителях без наполнителя и отвердителя. Отверждение проходит при 150 °С и давлении 0,025—0,07 МПа в течение 2 ч. Разрушающее напряжение при сдвиге клеевых соединений нержавеющей стали после выдержки при 400 °С в течение 30 мин составляет 3,5 МПа. Клеи применяются для склеивания различных материалов и тонкой фольги.

Клеи К-105 и К-111 представляют собой композиции на основе полиметилфенилсилоксана (К-105) и полихлорметилхлорфенилсилоксана (К-111). Отверждение клеев осуществляют при

температуре 200 °С и давлении 0,5 МПа в течение 2 ч. Разрушающее напряжение при сдвиге клеевых соединений металлов составляет 7,5—10,0 МПа при 20 °С и 1,5—2,5 МПа при 300 °С. Клеи предназначаются для склеивания металлов и неметаллических материалов.

Клей КТ-25 представляет собой композицию на основе кремнийорганической смолы (в виде 50%-ного раствора в этилацетате), отвердителя и наполнителя — титановых белил марки ТС. Жизнеспособность клея — 2 сут. Клей рекомендуется для приклеивания вулканизованных кремнийорганических резин к металлам. Отверждение клея проводят при 150 °С и давлении 0,02—0,03 МПа в течение 3 ч. При склеивании некоторых резин допускается проводить отверждение при 80 °С в течение 3 ч. Клеевые соединения способны работать в интервале температур от —40 до 250 °С. Данные о прочности клеевых соединений резин со сталью 30ХГСА приведены в табл. V.8.

Таблица V.8. **Прочность клеевых соединений резин со сталью 30ХГСА на клее КТ-25**

Марка резины	Разрушающее напряжение при равномерном отрыве, МПа						Характер разрушения
	до старения		после старения				
			при 200 °С в течение 2000 ч		при 250 °С в течение 500 ч		
	20 °С	200 °С	20 °С	200 °С	20 °С	200 °С	
ИРП-1265	2,66	0,6	2,07	1,22	1,23	0,6	По резине
ИРП-1266	2,84	0,5	2,13	1,40	1,05	0,5	То же
ИРП-1267	1,8	0,85	1,75	1,17	—	—	»
ИРП-1225	6,40	0,91	3,04	1,22	—	—	»
ИРП-1144	6,52	0,55	7,48	1,64	—	—	Выров резины
ИРП-1287	9,16	0,68	7,21	1,30	—	—	То же

Клей КТ-30 — однокомпонентный клей, представляющий собой раствор азотсодержащего кремнийорганического полимера (полиметилвинилсилазана) в толуоле. Клей однокомпонентен. Он отверждается на воздухе при комнатной температуре и давлении 20—30 кПа в течение 48 ч [3, с. 73]. Отверждение клея сопровождается выделением аммиака.

Клей предназначен для склеивания кремнийорганических резин (ИРП-1265, 1266, 1267, 1338, 1285, 201) и крепления их к различным металлам (обычным, фосфатированным, кадмированным и оцинкованным сталям, титановым, алюминиевым и магниевым сплавам, металлам, покрытым серебром), а также к поверхностям металла, покрытым эмалями (ЭП-140, ВЛ-725, МЛ-165, Э-4100). Кроме того, он может применяться для склеивания керамических изделий, а также для приклеивания силикатного стекла, стеклотекстолита и различных пресс-материалов к металлам.

Клеевые соединения водо- и бензостойки, способны работать при температурах от —60 до 300 °С, устойчивы к воздействию любых климатических условий; их прочность не снижается после старения при 200—250 °С в течение более 1000 ч.

Разрушающее напряжение клеевых соединений резины ИРП-1266 со сталью марки 30ХГСА при равномерном отрыве составляет при 20 °С — 1,2 МПа, при 200 °С — 0,4 МПа.

Клеи SR-573 и SR-574 [26] представляют собой композиции на основе кремнийорганических смол, которые можно применять для склеивания необработанных фторопласта, полиэтилена и полипропилена, а также для приклеивания полиимидной пленки к меди. Клей SR-574 — липкий клей, который обеспечивает исключительно высокую прочность клеевых соединений при отслаивании (32 МН/м). Он отверждается при комнатной температуре за 2 мин. Интервал рабочих температур — от —73 до 260 °С. Прочность клеевых соединений не снижается после старения при 165 °С в течение 100 ч. Прочность клеевых соединений при сдвиге более высокая при использовании клея SR-573.

Клей КХС [23; 3, с. 73] получается на основе полиорганосилазана, не содержит растворителя и представляет собой бесцветную или светло-желтую жидкость с вязкостью около 50 МПа·с. Клей необычен по механизму действия — он не отверждается, не дает прочных пленок, но обеспечивает достаточную прочность склеивания.

Клей рекомендован для крепления резин на основе кремнийорганических каучуков типа СКТВ, СКТВ-1 и др. (резины ИРП-1401, ИРП-1338) и на основе фторированных кремнийорганических каучуков типа СКТФТ-100 и СКТФТ-50 (резины 51-2066, 51-1479, 51-1434) к металлам.

Технология склеивания заключается в следующем: клей наносят на поверхность металла, далее на покрытую клеем поверхность металла наносят резиновую смесь и осуществляют вулканизацию резинометаллической заготовки в пресс-форме при обычных режимах вулканизации кремнийорганических резин — нагревание при 150 °С в течение 20 мин с последующей выдержкой изделия в термостате при 200 °С в течение 6 ч.

Клей обеспечивает работоспособность клеевых соединений в интервале температур от —50 до 300 °С с ресурсом работы при 300 °С не менее 100 ч, при 200 °С — не менее 2000 ч. Разрушающее напряжение при равномерном отрыве клеевых соединений составляет при 20 °С $>$ 2 МПа, при 200 °С — $>$ 0,6 МПа. В среде алифатических углеводородов клеевые соединения фторсодержащих резин с металлами на клее КХС могут находиться при 150 °С в течение 300 ч. Продолжительность работы материалов при

повышенных температурах ограничивается, как правило, работоспособностью резин, но не клеевого соединения.

Ниже приведены данные, характеризующие прочность крепления резины ИРП-1401 клеем КХС при 20 °С к стали 30ХГСА после старения на воздухе:

Режим старения					
температура, °С	20	250	250	250	300
продолжительность, ч	—	500	1000	2000	100
Разрушающее напряжение при равномерном отрыве, МПа	2,13	2,92	3,24	3,45	2,93

При склеивании резин ИРП-1401 и 51-1434 со сталью 30ХГСА удается получить следующие значения разрушающего напряжения при равномерном отрыве (в МПа):

	−50 °С *	20 °С	200 °С	250 °С
ИРП-1401 + сталь	2,30	2,45	1,05	0,97
51-1434 + сталь	—	2,22	1,37	0,7

* Разрушение по клеевому соединению, в остальных случаях разрушение по резине.

Разрушающее напряжение при равномерном отрыве клеевых соединений резин ИРП-1401 и 51-1434 с различными металлами на клее КХС при 20 °С (в МПа) характеризуется следующими данными:

	Резина ИРП-1401	Резина 51-1434
Легированная сталь	3,03	3,13
Титановый сплав	2,88 *	2,81 *
Алюминиевый сплав	3,03	2,82 *

* Вырыв резины, в остальных случаях — разрушение по резине.

На основе органооксисиланов разработаны однокомпонентные клеи для крепления резин из силоксановых (СКТ, СКТВ, СКТЭ, СКТВ-1, СКТФВ-803), нитрил- и борсилоксановых каучуков к металлам (стали Ст. 3, титановому сплаву ВТ-22 и алюминиевому сплаву Д-16) [24]. Клеи готовят в виде 1,5—10%-ных растворов в толуоле или в воде. В водные растворы вводят 10% (от массы кремнийорганического соединения) аммиака (в виде 25%-ного раствора). Клеи наносят на склеиваемые поверхности в один слой кистью, окунанием или распылением. После нанесения клеев на склеиваемые поверхности дается открытая выдержка при комнатной температуре в течение 8—24 ч для толуольных растворов и 0,5 ч для водно-аммиачных и затем при температуре 120—150 °С в течение 15—45 мин (в зависимости от типа кремнийорганического соединения).

Вулканизацию резино-металлических деталей проводят на стандартном оборудовании резинового производства по оптимальному для каждой резины режиму при гидравлическом давлении в пресс-форме 6 МПа. Вторую стадию вулканизации проводят в воздушном термостате. Данные по оптимальным концентрациям растворов, а также режимам открытой выдержки и термообработки приведены в табл. V.9.

Таблица V.9. **Оптимальные концентрации и режимы термообработки кремнийорганических адгезивов на основе органооксисиланов на поверхности металлов**

Адгезив	Концентрация, % (масс.) *		Продолжительность		Температура термообработки, °С
	СКТВ, СКТВ-1, СКТФВ-803	СКТ	выдержки на воздухе, ч	термообработки, мин	
Винилтриацетоксисилан	1,5	3,0	8	15	130
Аллилтриацетоксисилан	1,5	3,0	8	15	130
Винилтриметакрилоксисилан	1,5	3,0	10	15	130
Метилвинилдиацетоксисилан	5,0	8,0	18	15	130
Метилвинилдиметакрилоксисилан	5,0	8,0	18	15	130
Винилтриэтоксисилан	8,0	10,0	48	30	150
Винилтриэтоксисилан (водно-аммиачный раствор)	5,0	5,0	0,5	20	120
Винилтри(2-этоксиэтокси)силан	3,0	5,0	18	45	140
Метакрилоксиметилтриэтоксисилан	5,0	8,0	24	15	140
3-Глицидоксипропилтриэтоксисилан	5,0	8,0	24	15	140

* Концентрация толуольных растворов кремнийорганических соединений.

В табл. V.10 приведены данные по прочности клеевых соединений различных резин с металлами при равномерном отрыве при 20 °С.

Применение водно-аммиачных растворов кремнийорганических соединений вместо толуольных, например в случае винилтриэтоксисилана, значительно сокращает продолжительность открытой выдержки и способствует повышению прочности клеевых соединений. Однако при этом снижается жизнеспособность клея: клей в виде водно-аммиачного раствора следует применять сразу же после приготовления, в то время как толуольный раствор можно хранить в герметичной упаковке в течение 4—6 месяцев.

Клеевые соединения, полученные с применением органооксисиланов (за исключением толуольных растворов винилтриэтоксисилана), характеризуются высокой усталостной прочностью: после испытания в режиме многократных деформаций (60 тыс. циклов при частоте 250 циклов в минуту) разрушающее напряжение при

Таблица V.10. **Прочность крепления резин из силоксановых каучуков к металлам кремнийорганическими адгезивами на основе органооксисиланов**

Адгезив	Сталь Ст. 3				Титан ВТ-22				Алюминиевый сплав Д16			
	Разрушающее напряжение при равномерном отрыве, МПа											
	СКТ	СКТВ	СКТВ-1	СКТФВ-803	СКТ	СКТВ	СКТВ-1	СКТФВ-803	СКТ	СКТВ	СКТВ-1	СКТФВ-803
Без адгезива	1,4м	1,5м	1,5м	1,4м	1,4м	1,5м	1,4м	1,4м	1,6м	1,6м	1,7м	1,7м
Винилтриацетоксисилан	2,6с	2,6с	3,0с	2,6с	2,7с	2,6с	2,9с	2,6с	2,7с	2,8с	3,2с	2,7с
Аллилтриацетоксисилан	2,6с	2,8с	2,9с	2,7с	2,8с	2,9с	2,9с	2,7с	2,8с	3,2с	3,2с	2,7с
Винилтриметакрилоксисилан	2,7с	2,8с	2,8с	2,8с	2,7с	2,9с	2,9с	2,7с	3,0с	3,1с	3,1с	3,0с
Метилвинилдиацетоксисилан	2,5с	2,6с	2,9с	2,6с	2,4с	2,5с	2,8с	2,5с	2,5с	2,8с	3,2с	2,7с
Метилвинилдиметакрилоксисилан	2,6с	2,7с	2,8с	2,6с	2,6с	2,6с	2,7с	2,6с	3,0с	3,1с	3,1с	2,9с
Винилтриэтоксисилан	1,6м	1,7м	1,7м	1,7м	1,5м	1,6м	1,4м	1,6м	1,5м	1,6м	1,6м	1,6м
Винилтриэтоксисилан (водно-аммиачный раствор)	2,6с	2,5с	2,8с	2,6с	2,6с	2,5с	2,8с	2,6с	2,6с	2,4с	2,7с	2,7с
Винилтри(2-этоксиэтокси)силан	2,6с	2,5с	2,8с	2,6с	2,4с	2,4с	2,6с	2,6с	2,7с	2,4с	2,7с	2,6с
Метакрилоксиметилтриэтоксисилан	2,4с	2,5с	2,5с	2,4с	2,3с	2,4с	2,4с	2,3с	2,4с	2,5с	2,5с	2,4с
3-Глицидоксипропилтриэтоксисилан	2,4с	2,6с	2,5с	2,5с	2,5с	2,4с	2,5с	2,5с	2,5с	2,3с	2,5с	2,5с

Примечание: с — смешанный характер разрушения, м — адгезионный, от металла.

равномерном отрыве клеевых соединений резин с металлами сохранилось на уровне 2,0—2,8 МПа.

Прочность клеевых соединений не снижается в интервале температур 20—150 °С: при температуре испытания 200 °С разрушающее напряжение при равномерном отрыве составляет 1,2—1,4 МПа. После старения клеевых соединений при 200 °С в течение 100 ч этот показатель достигает 1,9—2,3 МПа и после старения при 250 °С в течение 100 ч сохраняется на уровне 1,1—1,5 МПа.

Все клеи на основе органооксисиланов однокомпонентные, они весьма удобны при склеивании резин с металлическими материалами любой конфигурации. Кроме того, клеи могут применяться для склеивания резин с латунью и керамикой.

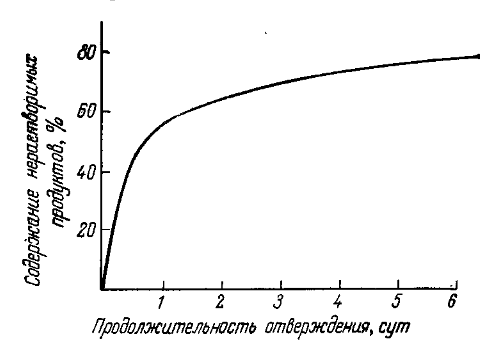


Рис. V. 3. Зависимость содержания нерастворимых продуктов в клее ВК-22 от продолжительности отверждения при комнатной температуре.

Клей ВК-22 [25] — представляет собой композицию на основе полиорганосилоксана. В качестве отвердителя использован полигетеросилазан, наполнителем клея является хризотиловый асбест.

Клей представляет собой пастообразную композицию, отверждающуюся при комнатной температуре в течение 3—5 сут. Жизнеспособность клея 3—4 ч. На рис. V.3 представлена зависимость содержания нерастворимых продуктов в клее ВК-22 от продолжительности отверждения при комнатной температуре. Наибольшая глубина отверждения при 20 °С достигается за 5 сут. Термообработка при 60 и 80 °С в течение 4 ч повышает содержание нерастворимых продуктов приблизительно на 10%.

Клей предназначен для склеивания теплоизоляционных и теплозащитных материалов между собой и металлами. В табл. V.11 представлены данные о прочности клеевых соединений теплоизоляционных материалов с металлами на клее ВК-22 после отверждения в течение 5 сут.

Клеевые соединения на клее ВК-22 характеризуются высокой термостойкостью: они не разрушаются при старении при 500 °С в течение нескольких часов. Кроме того, клеевые соединения устойчивы при циклическом воздействии температур от —60 до 500 °С (до 20 циклов). Клей водо-, грибо- и тропикостоек, не вызывает коррозии титановых сплавов и нержавеющих сталей, клеевые соединения обладают виброустойчивостью при 500—600 °С. Клей

хорошо заполняет зазоры, не требует высокого давления при склеивании. Расход клея при зазоре между склеиваемыми поверхностями 0,5 мм составляет 500—600 г/м², плотность отвержденной пленки клея составляет приблизительно 1,36 г/см³. Водопоглощение за 10 сут не превышает 1,1%, гигроскопичность — 0,65%.

Таблица V.11. **Прочность клеевых соединений на клее ВК-22**

Свойства	Склеиваемые материалы		Показатель прочности
Прочность при отслаивании, МН/м	Теплоизоляционный материал	Сталь 1Х18Н9Т	2,5
		Титановый сплав ОТ-4	3,0
	Стеклянная ткань	Сталь 1Х18Н10Т	7,5
		Титановый сплав ОТ-4	8,5
Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа	Стеклопластик	Стеклопластик	2,0
		Алюминиевый сплав АМГ-6	2,5
	Сталь 30ХГСА	Сталь 30ХГСА	2,5
Разрушающее напряжение при равномерном отрыве, МПа	Стеклопластик	Стеклопластик	2,5

Клей применяется для крепления теплоизоляционных материалов к металлам.

ОРГАНОСИЛИКАТНЫЕ КЛЕИ

Органосиликатные клеи состоят из кремнийорганических полимеров, силикатов и различных окислов. Введение в состав органосиликатных клеев тонкоизмельченных стекол повышает примерно на 200 °С их термостойкость.

В процессе изготовления клея измельченные силикаты (мусковит, хризотиловый асбест, тальк) и окислы перемешивают в шаровых мельницах с раствором кремнийорганического соединения в

толуоле в течение 48—240 ч. Силикаты перед приготовлением клея прокаливают при 200 (мусковит, тальк) или 350 °С (хризотиловый асбест), что способствует их поверхностной активации. Силикаты вводят в клеи в виде мелкодиспергированных порошков с размером частиц от 10 до 50 мкм. Уменьшение размера частиц до 1 мкм способствует улучшению свойств клеевых композиций. В процессе перемешивания в шаровой мельнице в результате механохимического инициирования происходит прививка молекул органосилоксанов к поверхности силикатов. Подтверждением этого служит повышение содержания углерода в образцах мусковита, хризотилового асбеста и талька при увеличении продолжительности их обработки в фарфоровых шаровых мельницах в среде толуольного раствора полиметилфенилсилоксана [29, 30].

Отверждение органосиликатных клеев проходит при 150—300 °С. С целью снижения температуры отверждения используют различные катализаторы — азотсодержащие соединения, нафтенаты кобальта, свинца и других металлов, органические перекиси, соли некоторых металлов и элементоорганические соединения [27, 28]. Отверждение происходит в результате взаимодействия гидроксильных групп полиорганосилоксанов с силанольными группами, находящимися на поверхности силикатов.

Окислы, входящие в состав органосиликатных клеев, служат иногда катализаторами отверждения кремнийорганических полимеров, такие клеи отверждаются, как правило, при более низких температурах.

В процессе работы органосиликатных клеев в интервале температур 400—600 °С наблюдается их интенсивная деструкция. В первую очередь и практически одновременно отщепляются метильные и фенильные группы. Содержание гидроксильных групп в процессе старения при 400 °С увеличивается, что можно объяснить дополнительным образованием их в местах возникновения углеводородных радикалов. В интервале температур 800—900 °С наблюдается уменьшение содержания OH-групп. Кроме того, при деструкции наряду с разрывом связей Si—C происходит разрыв силоксановых связей. Об этом свидетельствует выделение низкомолекулярных циклосилоксанов (главным образом три- и тетрамеров), что доказано масс-спектроскопическим и газохроматографическим методами.

Деструктивные процессы, протекающие при работе органосиликатных клеев, не затрагивают органосиликатов, а разрушают только полиорганосилоксан. Более того, в температурной области, соответствующей наиболее интенсивной деструкции полиорганосилоксана (400—600 °С), происходит их упрочнение. Очевидно, наряду с возникновением OH-групп в местах образования углеводородных радикалов образуются активные центры, взаимодействующие и с силикатами, и с окислами. Необходимо отметить, что интервал рабочих температур органосиликатных клеев может значительно превышать верхний температурный предел

5 Зак. 496

эксплуатации индивидуальных полиорганосилоксанов. Известны случаи, когда органосиликатные материалы обеспечивают надежную и длительную работу изделий при 700 и даже при 1000 °С.

Органосиликатные клеи обладают комплексом ценных свойств: повышенной термостойкостью, влагостойкостью, не вызывают коррозии склеиваемых поверхностей. Кроме того, они радиационностойки: выдерживают одновременное воздействие температур 400—450 °С и интегрального потока $1 \cdot 10^{25}$ нейтронов/м² [30].

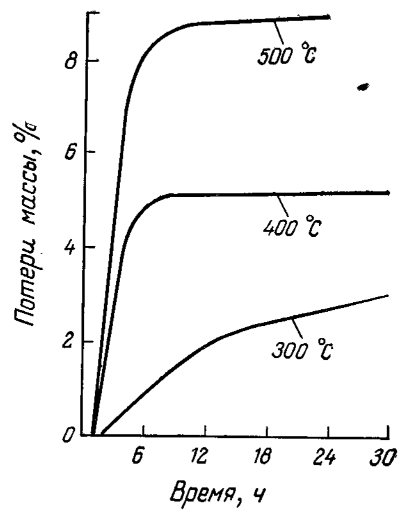


Рис. V. 4. Потери массы клеем ПФ-41 при нагревании в вакууме.

Примеры органосиликатных клеев приведены ниже.

Клеи ИП-9 и ПФ-41 [31] представляют собой композиции на основе полиорганосилоксанов, силикатов и окислов. Их применяют для склеивания молибденового стекла, а также молибденового стекла с коваром. Разрушающее напряжение клеевых соединений при равномерном отрыве составляет 6—8 МПа. Клеевые соединения выдерживают воздействие температуры 400 °С в течение 48 ч. Соединения, выполненные клеем ПФ-41, выдерживают глубокий вакуум и остаются герметичными при нагревании от — 196 до 400 °С. Потери массы клеем ПФ-41 при 300 °С составляют 3%, при 400 °С — 5,5%, при 500 °С — 90% (рис. V. 4).

Клей ПФ-41 был использован для изготовления моделей электровакуумных приборов. В склеенных моделях вакуум сохранялся при 400 °С в течение 10 ч. В запаянных системах вакуум сохраняется в течение 3 сут. Герметичность клеевых соединений различных стекол на клее ПФ-41 не нарушается после пребывания в атмосфере с относительной влажностью 98% при 40 °С в течение 7 сут [32]. При склеивании клеем ПФ-41 его наносят на склеиваемые поверхности, после чего дают открытую выдержку при комнатной температуре в течение 10 мин. Отверждение происходит при 250 °С и давлении 0,07—0,1 МПа в течение 3 ч.

При изготовлении электровакуумных приборов технология применения клея ПФ-41 значительно сложнее: толщина слоя клея не должна превышать нескольких микрон, подъем и снижения температуры в процессе отверждения должны проводиться со скоростью не более 1—1,2 град/мин.

Клей В-23 рекомендуется для герметичного соединения оптических окон фотоумножителей и кювет спектральных приборов, счетчиков рентгеновского излучения и других подобных изделий [33].

Склеивание этим клеем проводят так же, как клеем ПФ-41. Интервал рабочих температур клея — от —200 до 300 °С. Клеевые соединения выдерживают воздействие температуры 300 °С в течение 75 ч без снижения герметичности систем. В склеенных клеем В-23 кюветах в течение двух месяцев сохранялся вакуум $0{,}13 \cdot 10^5$ кПа.

Клеи ПФ-59 и ПФ-73 [28] представляют собой органосиликатную композицию, содержащую стекло. Клеи рекомендуются для получения герметических соединений из керамики марки 22ХС, меди и ковара. Соединения, выполненные этими клеями, способны работать в вакууме при 700 °С. Данные о прочности клеевых соединений различных материалов на клеях ПФ-59 и ПФ-73 приведены ниже:

	Разрушающее напряжение при равномерном отрыве при 20 °С, МПа	
	ПФ-59	ПФ-73
Медь	4,0	5,7
Ковар	7,6	5,6
Керамика	6,7	12,5

Клей ПФ-23 [34] представляет собой органосиликатную композицию, содержащую стекло. Вязкость клея по ВЗ-4 составляет 18—21 с. Клей отверждается при 270 °С в течение 3 ч. Клеевые соединения нержавеющей стали 1Х18Н10Т на этом клее имеют разрушающее напряжение при сдвиге при 20 °С 2,5 МПа, и этот показатель сохраняется после старения при 700 °С в течение 1200 ч. Клей имеет хорошие электроизоляционные характеристики (табл. V.12).

Таблица V. 12. **Электроизоляционные характеристики клея ПФ-23**

Температура, °С	Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см		
	до старения	после старения при 700 °С в течение 100 ч	после старения при 700 °С в течение 1200 ч
20	$3{,}4 \cdot 10^{15}$	$5{,}02 \cdot 10^{9}$	$1{,}02 \cdot 10^{13}$
200	$3{,}57 \cdot 10^{13}$	$8{,}57 \cdot 10^{10}$	$5{,}17 \cdot 10^{11}$
400	$6{,}34 \cdot 10^{11}$	$9 \cdot 10^{3}$	$2{,}07 \cdot 10^{9}$
500	$1{,}69 \cdot 10^{10}$	$1{,}34 \cdot 10^{3}$	$2{,}0 \cdot 10^{8}$
600	$3{,}45 \cdot 10^{8}$	$1{,}43 \cdot 10^{8}$	$5{,}1 \cdot 10^{7}$
700	$1 \cdot 10^{7}$	$2{,}83 \cdot 10^{7}$	$1{,}1 \cdot 10^{7}$

Клеи ВН-76/13 и НТ-1 [35] представляют собой органосиликатные композиции, в которые для снижения температуры отверждения введены катализаторы. В клее ВН-76/13 в качестве катализатора используют этиловый эфир ортотитановой кислоты (катализатор 13), в клее НТ-1 — смесь катализатора 13 с диэтилдикаприлатом кобальта. Катализаторы вводят в количестве 0,5—4,0% на

сухой остаток клея. Температура отверждения первого клея 120 °С, второго 100 °С. Клеи имеют хорошую адгезию к стали, алюминиевым сплавам и стеклопластикам, стойки к резким перепадам температуры от —60 до 400 °С и способны в течение длительного времени работать при 400 °С. Для них характерно высокое удельное объемное сопротивление (10^{11} Ом·м при 20 °С и не менее 10^{6} Ом·м при 400 °С). Жизнеспособность клеев — несколько месяцев.

Эти клеи находят применение для приклеивания тензорезисторов, работающих при температурах до 400 °С. Резисторы, приклеенные этими клеями, работают при вибрациях до 2000 Гц с ускорением до 100 *g*. Они позволяют измерять деформацию до 0,9% и могут быть установлены на изделиях из стали, алюминиевых сплавов и стеклопластиков.

КЛЕИ НА ОСНОВЕ ПОЛИКАРБОРАНСИЛОКСАНОВ

Поликарборансилоксаны общей формулы

$$HO-\left[-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{Si}}(CH_2)_3CB_{10}H_{10}C(CH_2)_3\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{Si}}-O-\right]_n-H$$

(кроме метильных радикалов полимеры могут содержать и другие, например фенильные) [36, с. 191] обладают исключительной термостойкостью и стойкостью к термоокислительной деструкции. Данные термогравиметрического анализа при нагревании до 800 °С показывают (рис. V.5), что карборансодержащая полисилоксановая смола значительно превосходит по термостойкости обычную полисилоксановую смолу: потери массы при температурах до 400 °С незначительны [35].

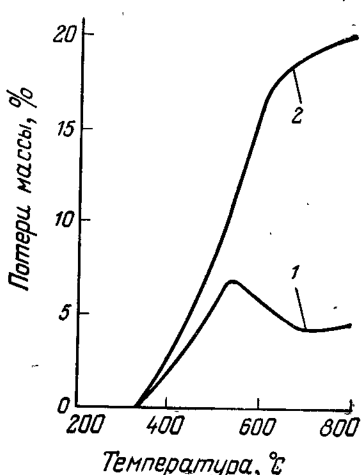


Рис. V.5. Результаты термогравиметрического анализа поликарборансилоксановой (*1*) и полисилоксановой (*2*) смол.

Подобные полимеры способны длительно работать при 260 °С и кратковременно при 450 °С. В патенте [37] приводится пример изготовления клеевой композиции на основе карборансодержащих продуктов. Смесь, состоящую из 1,7-бис(метоксидиметилсилил)-*м*-карборана (176,4 г), 1,7-бис(хлордиметилсилил)-*м*-карборана (44,42 г), Me_2SiCl_2 (53,64 г), $FeCl_3$ (0,45 г) и гидратированного $FeCl_3$ (0,45 г), нагревают при 130—135 °С в течение 1 ч в атмосфере азота, затем добавляют по 0,45 г безводного и гидратированного $FeCl_3$ и продолжают нагревание при 180—185 °С в течение 15 мин при перемешивании и 1 ч без перемешивания. В результате получают термостойкий каучукоподобный продукт, который применяют в качестве клея.

Отверждается клеевая композиция при 315 °С и давлении 0,15 МПа. Разрушающее напряжение при сдвиге клеевых соединений титанового сплава на этом клее составляет 22,5 МПа [38].

На основе поликарборансилоксанов разработаны также клеи, способные длительно (до 2000 ч) работать при 600 °С. Разрушающее напряжение клеевых соединений титанового сплава на этих клеях при комнатной температуре составляет 8 МПа. Клеи отверждаются при 250—270 °С и давлении 0,3—0,8 МПа в течение 3 ч. При склеивании стали 30ХГСА разрушающее напряжение характеризуется следующими данными:

Температура °С	20	300	400	600	900
Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа	9—10	6—7	4—5	3—3,5	2—3

Клеи характеризуются высокой адгезией к различным материалам — и металлам, и неметаллам. Данные о прочности клеевых соединений различных материалов на поликарборансилоксановом клее приведены ниже.

	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа	
	20 °С	400 °С
Нержавеющая сталь 1Х18Н9Т	8,5	4,0
Титановый сплав	8,3	3,7
Ковар	10,4	3,7
Стекло С49-2	4,6*	4,7*

* Образцы испытаны на скалывание.

Разрушающее напряжение при сдвиге клеевых соединений ковара снижается на 30% после старения при 400 °С в течение 10 ч, прочность клеевых соединений стекла С49-2 в тех же условиях не изменяется [32].

Клеевые соединения металлов выдерживают кратковременное воздействие температуры 1200 °С. После старения при 600 °С в течение 2000 ч сохраняется разрушающее напряжение при сдвиге на уровне 4—5 МПа [39].

Клеи водо- и тропикостойки. Прочность клеевых соединений ковара на этих клеях после пребывания в течение 30 сут в камере искусственного тропического климата (относительная влажность 98%, температура 40 °С) не изменилась. Клей характеризуется небольшим газовыделением при температурах до 400 °С.

Термостойкие клеи получают на основе полиметилфенилсилоксана с молекулярной массой 500—600 в сочетании с полиметилфенилкарборансилоксаном (ПМФКБС), содержащим 5—20% бора

при соотношении компонентов: (4—8) — (2—6) [40]. Клей отверждают при 250 °C и давлении 0,01—0,05 МПа в течение 1 ч.

Клей образует прозрачный шов (интегральное пропускание в интервале длин волн от 0,8 до 8 мкм — 95%), очень прочный при температурах от —196 до 450 °C. Прочность клеевых соединений зависит от концентрации ПМФКБС. Данные о прочности склеивания таким клеем приведены в табл. V.13.

Таблица V. 13. **Прочность клеевых соединений, выполненных клеем на основе полиметилфенилсилоксана и полиметилфенилкарборансилоксана**

Содержание ПМФКБС, %	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа		
	−196 °C	20 °C	450 °C
20	4,0—6,0	7,5—8,0	0,4—0,5
35	5,0—7,5	8,3—8,7	0,5—1,0
60	6,5—9,0	9,5—10,0	0,8—1,2

Показатель преломления клеевого шва также зависит от содержания ПМФКБС (табл. V.14).

Таблица V. 14. **Зависимость показателя преломления от содержания ПМФКБС**

Длины волн, мкм	Показатель преломления при содержании ПМФКБС				
	20%	30%	40%	50%	60%
665	1,41915	1,42642	1,44846	1,464818	1,46933
587	1,42126	1,23504	1,45158	1,46757	1,47797
484	1,42640	1,443694	1,45753	1,473901	1,4892

Клеи рекомендуются для склеивания полупроводниковых материалов с силикатными стеклами и металлами в электровакуумных приборах, например для склеивания арсенида галлия с подложкой из сапфира и флюорита.

КЛЕИ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СМОЛ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОПОЛИМЕРАМИ БУТИЛМЕТАКРИЛАТА С МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Модификация элементоорганических клеев сополимерами бутилметакрилата с метакриловой кислотой позволяет получать композиции, способные отверждаться при комнатной температуре. Однако прочность этих клеев невысокая, в связи с чем их рекомендуется применять только для приклеивания волокнистой теплоизоляции. Примерами таких композиций могут быть клеи ВКТ-2, ВКТ-3 и ВК-15М [18]. Физические свойства клеев приведены в табл. V.15.

Таблица V.15. **Физические свойства клеев ВКТ-2, ВКТ-3 и ВК-15М**

Марка клея	Содержание сухого остатка, %	Вязкость по ВЗ-4 при 20°, с	Жизнеспособность
ВКТ-2	40—45	6—15	Не менее 6 мес.
ВКТ-3	—	—	45—60 мин
ВК-15М	30—40	—	Не менее 1 мес.

Из всех трех клеев наилучшими технологическими свойствами обладает клей ВК-15М. Кроме того, он обеспечивает длительную работу (до 2000 ч) клеевых соединений при 300 °C, однако прочность клеевых соединений на этом клее при 400 °C ниже, чем на клеях ВКТ-2 и ВКТ-3. Клеевые соединения, выполненные клеями ВКТ-2 и ВКТ-3, способны работать при 400 °C в течение 5 ч. Данные о прочности клеевых соединений, выполненных клеями ВКТ-2, ВКТ-3 и ВК-15М, приведены в табл. V.16.

Таблица V. 16. **Прочность клеевых соединений теплоизоляционного материала с нержавеющей сталью 1Х18Н9Т на клеях ВКТ-2, ВКТ-3 и ВК-15М**

Условия старения	Температура испытания, °C	Прочность при отслаивании *, МН/м		
		ВКТ-2	ВКТ-3	ВК-15М
До старения	−60	200	195	25
	20	570	630	22
	300	28	40	9
	400	10	24	—
После старения				
при 300 °C в течение 5 ч	300	79	99	—
при 300 °C в течение 2000 ч	300	—	—	5
при 350 °C в течение 5 ч	350	62	23	—
при 400 °C в течение 5 ч	400	24	48	—
После выдержки				
в течение 5 сут в керосине	20	21	23	—
	300	29	47	—
в течение 5 сут в масле	20	430	420	—
	300	32	41	—

* Во всех случаях разрушение происходило по теплоизоляционному материалу.

Наиболее перспективным для применения в промышленности является клей ВК-15М. Он имеет удобную для нанесения консистенцию — его легко наносить кистью. Отверждение клея происходит при комнатной температуре без применения давления [41].

Максимальная прочность приклеивания теплоизоляционных материалов достигается за 5 сут, однако проведение технологических операций допускается через 3 сут. Соединения на клее ВК-15М выдерживают воздействие влаги (98%), тропического климата, циклическое воздействие температур. Клей ВК-15М виброустойчив.

Таблица V.17. **Влияние различных лакокрасочных покрытий (ЛКП) на прочность склеивания алюминиевого сплава АМГ-6 с теплоизоляционным материалом АТМ-3 клеем ВК-15М**

Марка ЛКП	Условия отверждения ЛКП	Прочность при отслаивании, МН/м	
		20 °С	300 °С
Без ЛКП	—	6,3	0,9
АК-069	При комнатной температуре	7,0	0,9
АК-070	То же	2,0	0,4
ВЛ-02	»	2,4	0,4
ЭП-00-10	»	8,8	—
ФЛ-086	При повышенной температуре	7,0	0,9

Клей ВК-15М имеет хорошую адгезию не только к металлам, но и к ряду грунтов и лакокрасочных покрытий, что важно при защите склеиваемых металлов от коррозии. К числу таких покрытий следует отнести ВЛ-02, АК-069, АК-070, ЭП-00-10, ФЛ-086. Термостойкость клея при склеивании защищенных поверхностей не изменяется. Данные о прочности склеивания алюминиевого сплава АМГ-6, на который наносили различные покрытия, с теплоизоляционным материалом АТМ-3 приведены в табл. V.17.

Таблица V.18 **Прочность клеевых соединений стеклянной ткани СТФ с различными материалами на клее ВК-15М**

Склеиваемые материалы	Прочность при расслаивании при 20 °С, МН/м		
	исходная	после выдержки при 98%-ной относительной влажности и 500 °С в течение 15 сут	после выдержки при 150 °С в течение 15 сут
СТФ + СТФ	3,5	2,0	1,0
СТФ + алюминиевый сплав Д16, анодированный	3,5	2,0	1,0
СТФ + Д16, покрытый грунтом	3,0	2,6	0,8
СТФ + пенопласт ППУ-308	3,0	—	0,2

Клей ВК-15М можно применять для склеивания термостойких стеклянных тканей (например, марки СТФ) между собой и с другими материалами [42]. Эта стеклоткань в настоящее время широко применяется в качестве облицовочного материала для теплоизоляции, она огнестойка, морозостойка, гидрофобна, грибостойка, водонепроницаема и имеет массу 45—60 г/м². Данные о прочности клеевых соединений стеклянной ткани СТФ с различными материалами на клее ВК-15М приведены в табл. V.18.

КЛЕИ НА ОСНОВЕ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ КАУЧУКОВ

На основе элементоорганических каучуков разработано много клеев-герметиков, отверждающихся, как правило, при комнатной температуре и способных работать в интервале температур от —75 до 260 °С. Данные по изменению прочности клеевых соединений на клеях-герметиках в процессе старения приведены на рис. V. 6.

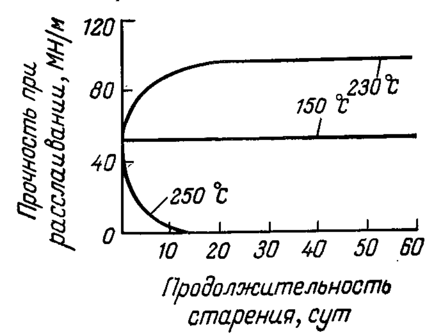


Рис. V. 6. Изменение прочности клеевых соединений на клеях-герметиках в процессе старения.

Клеи имеют хорошую адгезию к различным материалам, в том числе к стеклу, пластикам, резинам. Они нетоксичны, характеризуются влаго- и вибростойкостью. На основе некоторых из них получают оптические клеи, работающие в широком температурном интервале [43]. Типичные свойства такого клея и клеевого соединения на его основе приведены ниже:

Показатель преломления	1,42—1,45
Область прозрачности, Å	2 000—20 000
Разрушающее напряжение при равномерном отрыве клеевого соединения органического стекла со сцинтилляционной пластмассой при 20 °С, МПа	0,45

За рубежом клеи-герметики чаще всего выпускаются под названием RTV-силиконы [44]. Клеевые соединения на их основе не отличаются высокой прочностью, но клеи имеют ряд уникальных свойств, определивших их широкое применение. Отверждаются клеи-герметики без применения тепла и давления с образованием эластичного соединения. Соединение сохраняет эластичность при выдержке в течение длительного времени как при комнатной, так и при повышенной температурах. Клеи-герметики можно с успехом применять для соединения материалов с резко различающимися коэффициентами линейного расширения. Удлинения у некоторых из них достигают 600% [45]. Кроме того, они стойки к действию воды, масел, гликолей, спиртов, различных топлив, растворителей. Прочность клеевых соединений после выдержки в течение 10 лет в районах Флориды и Мичигана не снижается.

Многие из этих клеев применяют в сочетании с праймерами, поскольку они имеют высокую адгезию только к стеклу и пониженную адгезию к металлам [46].

Применение праймеров позволяет также повысить стойкость клеевого соединения к действию влаги и к термическому старению. Ниже приводятся данные о влиянии способа подготовки поверхности под клей-герметик PTV 93-067 (фирма «Dow Corning», США) на прочность склеивания алюминиевых сплавов (табл. V.19). Отверждение проводили при 70 °С в течение 24 ч.

Таблица V.19. **Влияние способа подготовки поверхности на прочность клеевых соединений алюминиевого сплава на клее RTV 93-067**

Подготовка поверхности	Условия испытания	Прочность при расслаивании, МН/м	Характер разрушения
Травление в кислоте (без праймера)	Исходные данные	Низкая	Адгезионный
Травление в кислоте + праймер А4094	Исходные данные	112	Когезионный
	После выдержки в течение 20 сут во влажной атмосфере	100	То же
	После старения при 260 °С в течение 24 ч	96	»
	После старения при 315 °С в течение 24 ч	96	»

Как правило, в качестве основы клеев-герметиков применяют линейные полиорганосилоксаны, преимущественно полидиметилсилоксаны, которые содержат реакционноспособные группы — силанольные Si—OH или винильные [47].

Все PTV-силиконы можно разбить на две группы — однокомпонентные и двухкомпонентные. Отверждение однокомпонентных клеев-герметиков проходит под влиянием влаги воздуха. Оптимальные свойства клеевых соединений удается получить при 20 °С и относительной влажности 30—90% или при 50 °С и относительной влажности 20—80 °С при отверждении в течение 10—30 мин.

Двухкомпонентные клеи-герметики отверждаются либо по механизму полимеризации, либо поликонденсации. В частности, отверждение может протекать следующим образом:

$$-\overset{R}{\underset{R}{Si}}-OH + RO-\overset{OR}{\underset{OR}{Si}}- \xrightarrow{\text{катализатор}} -\overset{R}{\underset{R}{Si}}-O-\overset{OR}{\underset{OR}{Si}}- + ROH$$

Катализатором отверждения (вулканизации) кремнийорганических каучуков при комнатной температуре являются оловоорга-

нические соединения. Для процесса вулканизации с такими катализаторами характерны наличие индукционного периода, малая начальная скорость и затем быстрое структурирование, что позволяет предположить образование в процессе реакции промежуточного комплекса [48]. Предполагаемый механизм действия таких катализаторов рассмотрен для полидиметилсилоксанов [48]. Предложена следующая схема процесса:

$$-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{Si}}-OH + R_2Sn(OAc)_2 + Si(OR')_4 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow -\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{Si}}-\overset{H}{O} \rightarrow \overset{R\quad OAc}{\underset{R\quad OAc}{Sn}} \leftarrow \overset{R'}{O}-\overset{OR'}{\underset{OR'}{Si}}-OR' \xrightarrow[-R'OH;\ -R_2Sn(OAc)_2]{}$$

$$\longrightarrow -\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{Si}}-O^- + {}^+\overset{OR'}{\underset{OR'}{Si}}-OR' \longrightarrow -\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{Si}}-O-\overset{OR'}{\underset{OR'}{Si}}-OR'$$

Ниже приведены данные о некоторых клеях-герметиках.

Клей-герметик Виксинт У-2-28 [17, с. 230] представляет собой пастообразную массу, которую применяют для герметизации, а также для склеивания различных кремнийорганических резин, облицовочных материалов, стекла, приклеивания к стеклу различных материалов. Отверждение клея происходит при комнатной температуре без давления. Клеевые соединения могут работать при температурах до 200—250 °С. Для улучшения адгезии клея-герметика его применяют в сочетании с подслоем П-11 и протирочной пастой № 2. Данные о прочности клеевых соединений металлов на клее-герметике У-2-28 приведены ниже:

Температура, °С	—60	20	200	250	300
Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа	5,7—6,4	1,3—3,0	0,65—0,80	0,42—0,56	0,30—0,37
Прочность при отслаивании, МН/м	26—50	13—20	3,7—6,0	3,2—3,6	2,4—2,8

Клей-герметик Виксинт У-2-28 можно применять для склеивания полиимидной пленки, при этом перед склеиванием на поверхность пленки наносят специальный аппрет. Нанесение аппрета и склеивание производят при комнатной температуре без применения давления. Клеевые соединения полиимидной пленки, выполненные таким образом, выдерживают длительное воздействие температуры 250 °С. В табл. V.20 приведены данные о прочности

клеевых соединений полиимидной пленки в исходном состоянии и после старения при 200 и 250 °С и в условиях искусственного тропического климата.

Таблица V.20. **Прочность клеевых соединений полиимидных пленок на клее-герметике Виксинт У-2-28**

Склеиваемые материалы	Прочность при расслаивании при 20 °С, МН/м							
	исходные данные	после пребывания в камере тропического климата в течение 30 сут	после старения					
			при 150 °С		при 200 °С		при 250 °С	
			200 ч	1000 ч	500 ч	1000 ч	500 ч	1000 ч
Пленка ПМ-1+ПМ-1	10,5	10,4	11,0	10,4	4,8	4,4	2,4	1,6
Пленка ПМ-4+ПМ-4	9,3	9,6	10,0	8,8	5,6	4,6	1,9	1,2
Пленка ПМ-1 + алюминиевый сплав Д16 анодированный	11,2	11,6	11,0	11,8	8,0	6,0	2,4	2,0
Пленка ПМ-1+сталь ВНС-2	13,4	15,6	16,6	16,3	9,2	8,0	2,4	1,6
Пленка ПМ-1 + медная фольга оксидированная	10,1	8,8	11,2	12,4	6,4	5,0	2,8	2,0

Герметиком Виксинт У-2-28 в сочетании с аппретом могут быть склеены различные теплостойкие ткани, например декоративно-облицовочные ткани на основе полиимидных волокон аримид, сульфот Т, а также декоративная стеклянная ткань. При склеивании этим герметиком ткани не пропитываются клеящим составом и сохраняют хороший декоративный вид [42].

Клеи-герметики Виксинт У-1-18 и Виксинт У-4-21 [49] представляют собой композиции на основе кремнийорганического каучука СКТН и минеральных наполнителей. Они отверждаются при комнатной температуре в течение 24 ч. Интервал рабочих температур клеев от —60 до 250 °С. Некоторые свойства клеев-герметиков приведены ниже:

	Виксинт У-1-18	Виксинт У-4-21
Плотность, г/см³	2,3—2,4	1,3—1,4
Консистенция	Пастообразная	Вязкотекучая
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	1,8—2,5	1,5—2,0
Твердость по Шору (шкала А)	50	42
Линейная усадка в процессе вулканизации, %	8—12	Нет
Температура хрупкости, °С	—76	—76
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом · м	$2,1 \cdot 10^{12}$	$1,39 \cdot 10^{12}$
Тангенс угла диэлектрических потерь 50 Гц	0,033	0,030
Электрическая прочность, кВ/мм	7,41	10

В табл. V.21 показано, как изменяются свойства клея-герметика У-1-18 под действием протонов и в вакууме.

Таблица V.21. **Изменение свойств клея-герметика Виксинт У-1-18 под действием протонов и в вакууме**

Свойства	В исходном состоянии	После облучения протонами ($4 \cdot 10^3$ протонов/см²)	После выдержки в вакууме $0,33 \cdot 10^{-5}$ кПа при 250 °С в течение 10 ч
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	1,8—2,5	3,7	3,36
Относительное удлинение при разрыве, %	240—250	250—253	180
Твердость по ТМ-2	52	54—56	62
Потери массы, %	—	1,16	2,12

Облучение образцов клея-герметика У-4-21 УФ-лучами (лампа ПРК-4) в течение 100 ч при 95 ± 5 °С в вакууме (0,13·10⁻³ кПа) и γ-лучами (дозой 10⁷ рад) показало, что разрушающее напряжение при растяжении практически не изменяется (а при γ-облучении даже несколько возрастает — с 0,93 до 1,13 МПа).

Клеи-герметики У-4-21 и У-1-18 применяют для приклеивания полупроводниковых материалов к металлическим подложкам.

Клеи-герметики Эластосил [50] представляют собой композиции, состоящие из каучуков и каталитических систем, отверждающиеся на воздухе в присутствии следов влаги. При их использовании не требуется применение подслоев. Клеи обладают оптическими свойствами. Состав и свойства низкомолекулярных каучуков, применяемых в качестве основы клеев Эластосил, приведены в табл. V.22.

Для отверждения каучуков применяют катализаторы, содержащие карбоксильные группы. Отверждение клеев сопровождается гидролизом карбоксильных групп с последующим их удалением.

Клей на основе каучука СКТН имеет температуру стеклования —45 °С, а клеи на основе каучуков СКТНФ, СКТНФТ-50 и НСКТН-60 соответственно —120, —105 и —105 °С. Деформация, обусловленная деструкцией материала и потерей эластичности, начинается у всех клеев при 200 °С. Характеристики клеевых соединений приведены в табл. V.23.

Клеи-герметики на основе кремнийорганических каучуков выпускаются рядом зарубежных фирм [51].

Клей Силит 100 (фирма «Copolymer Rubber and Chemical», США) представляет собой прозрачную однокомпонентную пасту. Отверждение клея осуществляется под действием влаги воздуха. Максимальная прочность соединений достигается через 24 ч. Интервал рабочих температур — от —59 до 260 °С. Клей-герметик не

Таблица V.22. **Строение и свойства каучуков, используемых в качестве основы клеев Эластосил**

Название каучука	Марка	Структурная формула элементарного звена	Молекулярная масса	Показатель преломления
Низкомолекулярный полидиметилсилоксановый каучук	СКТН	$HO\left[-Si(CH_3)(CH_3)-O-\right]_n H$	25 000—75 000	1,42
Низкомолекулярный полиметилфенилсилоксановый каучук	СКТНФ	$HO\left[\left(-Si(CH_3)(CH_3)-O-\right)_n\left(-Si(CH_3)((CH_2)_2CF_3)-O-\right)_m\right]H$	25 000—75 000	1,40
Низкомолекулярный полиметилтрифторпропилсилоксановый каучук	СКТНФТ-50	$HO\left[\left(-Si(CH_3)(CH_3)-O-\right)_n\left(-Si(CH_3)(CH_2CF_3)-O-\right)_m\right]H$	30 000—75 000	1,40
Низкомолекулярный полиметилнитрилсилоксановый каучук	НСКТ-60	$HO\left[\left(-Si(CH_3)(CH_3)-O-\right)_n\left(-Si(CH_3)((CH_2)_2CN)-O-\right)_m\right]H$	—	1,45

содержит разбавителей и не дает усадки при отверждении. В закрытой таре Силит 100 сохраняет жизнеспособность и стабильность в течение 9 месяцев. Он характеризуется повышенной адгезией к кремнийорганическим резинам, стеклу, фарфору, керамике, а также к стали, меди, алюминию и многим типам пластмасс.

Таблица V.23. **Прочность клеевых соединений на клеях Эластосил**

Марка клея	Основа клея	Относительное удлинение при разрыве, %	Разрушающее напряжение при равномерном отрыве, МПа			
			стекло + стекло		оргстекло + оргстекло	
			в исходном состоянии	после пребывания в атмосфере с 98%-ной влажностью в течение 7 сут	в исходном состоянии	после пребывания в атмосфере с 98%-ной влажностью в течение 7 сут
Эластосил 1102	СКТН	200—250	0,6	0,45	0,4	0,2
Эластосил 2103	СКТНФ	100—140	0,35	0,15	0,15	0,1
Опытные клеи	СКТНФТ-50	100—120	0,25	0,1	0,15	0,1
	СКТН	100—120	0,8	0,55	0,45	0,40
	НСКТН-60	100	0,75	0,5	0,45	0,40

Клей SWS-930 (фирма «Stouffer Chemical», США) представляет собой однокомпонентный кремнийорганический клей-герметик, отверждающийся без нагревания. Он может применяться для склеивания металлов, стекла, пластмасс, резин и других материалов. Его выпускают трех видов — прозрачный, белого и черного цветов.

Клеи-герметики на основе кремнийорганических каучуков выпускает фирма «Dow Corning» (США) под маркой Силастик RTV. Это — пастообразные продукты, отверждающиеся при комнатной температуре в течение 24 ч.

Клей-герметик Силастик 732 RTV [52] успешно применяют для герметизации смотровых окон печей, газоходов и приклеивания прокладок в нагревательных устройствах. Клей представляет собой однокомпонентную пасту, может длительно работать при 230 °C и кратковременно при 250 °C.

Продолжительность отверждения клея зависит от относительной влажности воздуха, степени изоляции слоя клея от воздуха и толщины слоя. Слой толщиной 0,125 мм отверждается за 24 ч при комнатной температуре и относительной влажности воздуха 20%.

При склеивании стекла, металла или древесины клей обеспечивает прочность при расслаивании 10,5 МН/м. Этот показатель

не изменяется и через 72 ч. Прочность при расслаивании при 230 °С составляет 43,2 МН/м и сохраняется на этом уровне после старения в течение 15 сут при этой температуре. Однако при повышении температуры до 250 °С прочность быстро снижается, и после 10 сут выдержки при этой температуре происходит полная потеря прочности.

Клей-герметик Силастик 733 RTV [46] получают на основе фторсодержащего кремнийорганического каучука. По сравнению с другими клеями-герметиками, выпускаемыми фирмой «Dow Corning», он характеризуется повышенной (на 30%) плотностью и отличной стойкостью к маслам, топливам и растворителям, однако требует длительного отверждения.

Клей-герметик Силастик 734 RTV работает в интервале температур от —65 до 260 °С. Он жидкий и после отверждения становится пористым. Отверждается на воздухе при комнатной температуре за 24 ч.

Клей-герметик Силастик 735 RTV — наиболее прочный из всех клеев этого типа; имеет исключительно высокую адгезию к алюминиевым сплавам. Разрушающее напряжение при сдвиге составляет 4,9 МПа, тогда как для других клеев оно не превышает 3,1 МПа.

Эта же фирма разработала однокомпонентный клей-герметик марки Доу-Корнинг 92-018, предназначенный для применения в авиационной и космической технике. Он отверждается при комнатной температуре за 24 ч. Разрушающее напряжение при равномерном отрыве составляет 4,9 МПа, при отслаивании — 135 МН/м. Относительное удлинение клея составляет 750%, интервал рабочих температур от —65 до 260 °С [53].

Клеи-герметики на основе кремнийорганических каучуков выпускает фирма «Clam-Brummer» (Англия) [44]. Эти клеи работают при температурах от —75 до 250 °С. Они стойки к влаге и окислению, не растрескиваются и не становятся хрупкими при старении. Эти клеи имеют адгезию к пластмассам и другим материалам, в частности к резинам на основе неопрена и др.

Клей-герметик Силкосет 153 [54], также отверждающийся при комнатной температуре, сохраняет эластические характеристики в интервале температур от —60 до 225 °С. Он отверждается с небольшими усадками, имеет хорошие электроизоляционные свойства, устойчив к действию электрического и коронного разряда, климатических факторов и окислению, защищает от воздействия влаги, вибрации и ударов. Применяется для склеивания разнородных поверхностей.

Фирма «Midland Silicon» (Англия) разработала пастообразный однокомпонентный клей-герметик марки Силастосил В, который [55] отверждается под действием влаги воздуха, превращаясь в теплостойкий резиноподобный продукт. Теплостойкость его составляет 250 °С: он может работать при температуре —75 °С, отличается хорошими электрическими свойствами, влаго- и атмосферостойкостью, стойкостью к окислению и воздействию некоторых агрессивных сред, имеет хорошую адгезию ко многим материалам.

Известны также клеи-герметики Силастосил С, D и E [56]. Они не требуют подслоев или аппретов при применении. Это однокомпонентные системы, отверждающиеся при комнатной температуре.

Примером двухкомпонентного клея-герметика является Силастомер 70 [56]. Интервал рабочих температур клея — от —60 до 250 °С. Он имеет хорошие диэлектрические свойства, стойкость к влаге, коронному разряду, УФ-лучам.

ЛИПКИЕ ЛЕНТЫ

В некоторых областях техники требуется применение липких лент, способных работать при температурах 250 °С и выше. В частности, термостойкие липкие ленты используют для изоляции электрических аппаратов в авиации; на электростанциях, для изоляции моторов, генераторов и электрооборудования [57].

Практически единственным классом полимеров, которые можно применять для получения липкого слоя на термостойких липких лентах, являются кремнийорганические полимеры [58]. Кремнийорганические липкие клеи появились совсем недавно. Интересно отметить, что на основе кремнийорганических полимеров, являющихся прекрасными материалами для предотвращения липкости, при соответствующем подборе состава композиций можно получать клеи с высокой липкостью, отличной термостойкостью, стойкостью к старению и способностью приклеиваться к различным поверхностям при более низких температурах, чем липкие клеи на основе других полимеров.

Основой для получения липких лент служат стеклянная ткань, асбестовое полотно, металлическая фольга, полиэфирные пленки [59, 60]. В случае применения в качестве основы алюминиевой фольги ее толщина должна составлять 300 мкм. Для улучшения свойств липких лент алюминиевую фольгу подвергают травлению с одной стороны [61].

Основой липкого слоя является кремнийорганический каучук, представляющий собой смесь метил-, фенил- и метилфенилполисилоксанов [60]. Кроме каучука в липкий клей входят отвердители — перекись бензоила, 2,4-дихлорбензоил и другие перекиси. Иногда перекиси применяют в сочетании с три-*н*-бутиламином. Отверждающие агенты вводят в количестве 0,5—5 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука. В качестве наполнителей используют TiO_2, ZnO, Al_2O_3, SiO_2, $CaCO_3$, измельченный асбест. Содержание наполнителя иногда достигает 50% от массы полимера. В состав липкого клея вводят также растворитель, чаще всего — бензол [59—61].

Липкий клей на основу, как правило, наносят в два слоя; в качестве первого слоя используют клей с наполнителем, для второго — клей без наполнителя и с несколько меньшим содержанием

отвердителя (0,5—4 масс. ч. вместо 0,5—5 масс. ч.). После нанесения первого слоя дается выдержка при 87—112 °С в течение 1—5 мин [64], а после нанесения второго слоя — при 87—125 °С в течение 1—5 мин. Согласно другим данным [59], выдержка при температуре дается только после нанесения второго слоя. Всю систему нагревают в течение 3 мин при 163—191 °С.

Некоторые липкие ленты способны работать в интервале температур от —56 до 260 °С, другие — от —78 до 290 °С [57].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Андрианов К. А.* Полимеры с неорганическими главными цепями молекул. М., изд-во АН СССР, 1962. 327 с.
2. *Кудишина В. А., Иванова З. Г.*, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1969, т. 14, № 1, с. 34—42.
3. *Соболевский М. В., Музовская О. А., Попелева Г. С.* Свойства и области применения кремнийорганических продуктов. М., «Химия», 1975. 296 с.
4. *Кейгл Ч.* Клеевые соединения. Пер. с англ. Под ред. Д. А. Кардашова. М., «Мир», 1969. 296 с.
5. *Кудишина В. А., Андрианов К. А., Жданов А. А.* В кн.: Адгезия и прочность адгезионных соединений. Ч. 1. М., МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1968, с. 64—68.
6. *Иванова-Мумжиева В. Г., Андреевская Г. Д.* В кн.: Адгезия и прочность адгезионных соединений. Ч. 2. М., МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1968, с. 92—94.
7. *Андрианов К. А., Кудишина В. А., Жданов А. А.*, «Машиностроитель», 1967, № 12, с. 20—21.
8. *Артамонова Р. В.* и др., «Лакокрасочные материалы и их применение», 1970, № 5, с. 26—28.
9. *Артамонова Р. В.* и др. В кн.: Современные клеи и склеивание пластмасс и металлов. Ч. 2. Л., ЛДНТП, 1971, с. 3—7.
10. *Кудишина В. А., Андрианов К. А., Жданов А. А.* В кн.: Клеи и соединения на их основе. Ч. 1. М., МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1970, с. 25—30.
11. Авт. свид. СССР 254776; Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1969, № 32, с. 82.
12. *Артамонова Р. В.* и др., Пласт. массы, 1971, № 8, с. 69—70.
13. *Baker H. R., Singleterry C. R.*, J. Chem. a. Eng. Data, 1961, v. 6, № 1, p. 146—154.
14. *Кобзова Р. И., Опарина Е. М., Левкина Н. К.*, Пласт. массы, 1966, № 8, с. 31—32.
15. *Иванова З. Г., Давыдов А. Б.*, Пласт. массы, 1963, № 4, с. 37—38.
16. *Скорик Ю. И., Кучаева С. К.*. ЖПХ, 1974, т. 47, № 12, с. 2621—2625.
17. *Кардашов Д. А.* Синтетические клеи. Изд. 2-е. М., «Химия», 1968. 592 с.
18. Энциклопедия полимеров. М., «Советская энциклопедия», 1972, т. 1, с. 1156—1162.
19. *Пахомов В. И.* и др. См. ссылку 10, с. 107—111.
20. *Черняк К. И.* Неметаллические материалы в судовой электро- и радиотехнической аппаратуре. Л., «Судостроение», 1966. 560 с.
21. *Ишмуратова М. С., Желудкова Э. Н.*, «Производство и переработка пластмасс и синтетических смол», 1972, № 2, с. 14—16.
22. Пат. США 2853412 (1971).
23. *Шапатин А. С.* и др. В кн.: Новые полимерные материалы, их переработка и применение в машиностроении. М., НТО «Машпром», 1972, с. 208.
24. *Ратникова Т. В., Орлов Н. Ф.* и др. В кн.: Новые клеи и технология склеивания. М., МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1976, с. 50—55.
25. *Кудишина В. А., Минаков В. Т., Мокшина И. В.*, Пласт. массы, 1976, № 8, с. 72.
26. Mater. Eng., 1974, v. 79, № 5, p. 91.
27. *Харитонов Н. П.* В кн.: Защитные высокотемпературные покрытия. Л., «Наука», 1972, с. 262—269.
28. *Веселов П. А., Харитонов Н. П., Аппен А. А.* Там же, с. 269—277.
29. *Харитонов Н. П., Кротиков В. А.* В кн.: Температуроустойчивые защитные покрытия. Л., «Наука», 1968, с. 316—326.
30. *Кривцов В. А., Харитонов Н. П., Худобин Ю. И.* В кн.: Высокотемпературные покрытия. М. — Л., «Наука», 1967, с. 183—203.
31. *Харитонов Н. П., Веселов П. А., Кузинец А. С.* В кн.: Жаростойкие и теплостойкие покрытия. Л., «Наука», 1969, с. 402—405.
32. *Веселов П. А.* и др. «Труды конференций по электронной технике», 1971, т. VI, вып. 5 (31), с. 73—80.
33. *Харитонов Н. П.* и др. См. ссылку 31, с. 406—408.
34. *Румянцев П. Ф.* См. ссылку 31, с. 430—434.
35. *Харитонов Н. П., Худобин Ю. И., Кротиков В. А.* См. ссылку 29, с. 279—282.
36. *Граймс Р.* Карбораны. Пер. с англ. Под ред. А. Ф. Жигача. М., «Мир», 1974. 264 с.
37. Пат. США 3445427 (1969).
38. *Petrie E. M.*, «Machine Design», 1969, v. 41, № 11, p. 175—178.
39. *Петрова А. П.* В кн.: Клеи и их применение в технике. Л., ЛДНТП, 1975, с. 4—10.
40. Авт. свид. СССР 447425; Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1974, № 39, с. 76.
41. *Кудишина В. А.* См. ссылку 24, с. 109—111.
42. *Михеева В. В., Пехтерева З. Н.* См. ссылку 23, с. 203—205.
43. *Чукин В. С.* В кн.: Клеи и соединения на их основе. Ч. 2. М., МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1970, с. 75—80.
44. *Holland T.*, «Engineering», 1973, v. 213, № 9, p. 632—637.
45. *Smith J. C.*, Adhes. Age, 1974, v. 17, № 6, p. 27—31.
46. *Cagle C. V.* Handbook of Adhesive Bonding. Ed. by C. V. Cagle. New York, McGraw-Hill Book Company, 1973, p. 18-1—18-14; *Lollis N. J.* de. Ibid, p. 2-1—2-16.
47. *Matherly J. E.* In: Processing for Adhesives Bonded Structures. Ed. by M. J. Bodnar. New York, John Wiley and Sons, 1972, p. 231—255.
48. *Барановская Н. Б.* и др., «Химия и практическое применение кремнийорганических соединений», 1961, вып. 6, с. 208—210.
49. *Торопцева Т. Н.* и др. В кн.: Труды I Всесоюзной конференции по клеям и технологии склеивания. Таллин, ТПИ, 1966, с. 231—236.
50. *Северный В. В.* и др., «Приборы и техника эксперимента», 1972, № 3, с. 176—179.
51. *Щука М. С.*, «Каучук и резина», 1971, № 9, с. 51—54.
52. Mater. Eng., 1973, v. 77, № 5, p. 60—62.
53. «Aviation Week and Space Technology», 1965, v. 82, № 23, p. 31.
54. Adhes. Age, 1971, v. 4, № 6, p. 12.
55. «Resin News», 1966, v. 6, № 10, p. 2.
56. *Covington M.*, Rubb. World, 1970, v. 162, № 5, p. 77—78.
57. Adhes. Age, 1968, v. 11, № 11, p. 14.
58. *Danlquist C. A.* In: Treatise on Adhesion and Adhesives. Ed. by R. L. Patrick. V. 2. New York, Marsel Dekker, Inc., 1969, p. 219—258.
59. Пат. США 3161533 (1964).
60. Англ. пат. 973303 (1964).
61. Пат. США 3202535 (1965).

Глава 6

Неорганические клеи

Неорганические клеи являются наиболее термостойкими из всех известных в настоящее время клеящих систем. Некоторые из них способны работать при температурах до 3000 °C, сохранять высокие показатели электроизоляционных свойств при повышенных температурах, не выделять газообразных продуктов при работе в вакууме. Кроме того, некоторые клеи имеют практически неограниченную жизнеспособность. Наряду с положительными свойствами неорганические клеи не лишены недостатков: прочность клеевых соединений на их основе, как правило, значительно ниже прочности клеевых соединений, выполненных другими клеями. Кроме того, неорганические клеящие системы являются хрупкими, что ограничивает области их применения. Проектировать клеевые соединения с этими клеями следует таким образом, чтобы полностью исключить отдирающие нагрузки.

К неорганическим клеям относятся: фосфатные, силикатные, керамические клеи-фритты и металлические.

ФОСФАТНЫЕ КЛЕИ

Принцип составления фосфатных клеевых композиций и их свойства подробно изложены в работах [1—3], поэтому мы рассмотрим их в самом общем виде.

Фосфатные клеи, способные работать при 1000 °C и выше, получают на основе фосфорной кислоты или различных фосфатных связующих. Составы на основе фосфорной кислоты обычно называют цементами, составы на основе фосфатных связующих — клеями. В цементы на основе фосфорной кислоты входят наполнители — окислы металлов, фосфаты и гидроокиси Ti, Al, Fe. Многие фосфатные цементы содержат еще и сложные наполнители, в состав которых входят нитриды, силициды, карбиды и др. Активность, продолжительность отверждения и прочностные характеристики фосфатных систем можно регулировать, изменяя состав наполнителей. Так, активность фосфатных цементов повышается в ряду наполнителей: фосфат — окисел — гидроокись.

Название цементов складывается из названия наполнителя и кислоты. Так, например, цементы, в состав которых входят окись

цинка и фосфорная кислота, называют цинкфосфатными. Известны алюмофосфатный, алюмосиликатфосфатный, кобальтфосфатный, магнийфосфатный, медьфосфатный, медьтитанфосфатный, никельфосфатный, силикатфосфатный, силицидфосфатный, титанфосфатный, феррифосфатный, феррофосфатный, цирконийфосфатный, цирконфосфатный цементы. Свойства этих цементов приведены в табл. VI. 1.

Некоторые окислы при смешении с ортофосфорной кислотой реагируют с ней мгновенно с образованием непрочных отвержденных материалов. Это ограничивает применение таких составов. Весьма эффективным для регулирования жизнеспособности систем является модифицирование твердого компонента [4].

Эффективным является также применение в качестве наполнителей стекол, представляющих собой смеси двух или более окислов [5], в частности $PbO — B_2O_3$, $ZnO — B_2O_3$ и $CdO — B_2O_3$. Окислы PbO, ZnO и CdO реагируют с фосфорной кислотой мгновенно, а применение стекол, в состав которых они входят, позволяет увеличить продолжительность охватывания до 100 ч, при этом прочность цементов повышается в 2—3 раза.

Существуют фосфатные клеи, в состав которых входят ортофосфорная кислота и стекла состава: $MeO—Al_2O_3—B_2O_3$ и $MeO—Al_2O_3—SiO_2$. Эти клеи-цементы отверждаются в интервале температур 20—400 °C и имеют высокую адгезию к металлам: разрушающее напряжение при равномерном отрыве соединений нержавеющей стали составляет 10—16 МПа, титанового сплава — 10—15 МПа, меди — 9—12 МПа [6].

Представляют интерес клеи-цементы на основе различных фосфатных связующих. Использование фосфатных связующих способствует улучшению физико-механических свойств клеевых соединений и во многих случаях — упрощению технологии их применения. В настоящее время известны и нашли практическое применение алюмофосфатные, алюмохромфосфатные, хромфосфатные, магнийфосфатные, никельфосфатные и другие связующие. Некоторые свойства фосфатных связующих приведены в табл. VI. 2.

Наиболее широко применяются алюмофосфатные и алюмохромфосфатные связующие. Сравнивая между собой свойства этих двух связующих, следует отметить, что последние более стабильны в процессе хранения, имеют более высокую термостойкость и хорошо совмещаются с различными наполнителями. После отверждения алюмохромфосфатные клеи образуют пленку, которая остается аморфной вплоть до 300 °C, что способствует повышению механической прочности и улучшению адгезионных свойств [2, с. 109]. Алюмохромфосфатные клеи для образования труднорастворимых в воде продуктов требуют термической обработки при сравнительно невысокой температуре, которая в ряде случаев не превышает 100 °C. Алюмохромфосфатные клеи-цементы могут отверждаться даже при комнатной температуре, однако клеевые соединения в этом случае не являются водостойкими. Для

Таблица VI.1. **Свойства цементов на основе фосфорной кислоты**

Цемент	Состав цемента	Температура начала отверждения, °C	Температура полного отверждения, °C	Разрушающее напряжение при сжатии при 20 °C, МПа	Термический коэффициент расширения при 20 °C, 1/°C	Термостойкость, °C	Удельное объемное электрическое сопротивление при 20 °C, Ом·м
Алюмофосфатный	Al_2O_3, H_3PO_3	20	300	15—40	$30\cdot10^{7}$—$170\cdot10^{-7}$	1800	$5\cdot10^{8}$
Алюмосиликатфосфатный	Al_2O_3, SiO_2, Cr_2O_3, H_3PO_4, $HCrO_4$	180—200	250—300	5—20		1250—1500	$3{,}7\cdot10^{12}$
Кобальтфосфатный	Co_2O_3, H_3PO_4	300	300	4—15	—	—	—
Магнийфосфатный	MgO, H_3PO_4	20	20	40—48	$96\cdot10^{-6}$	1200	—
Медьфосфатный	CuO, H_3PO_4	20	20	7	$72\cdot10^{-6}$	900	10^{8}—10^{9}
Медьтитанфосфатный	CuO, TiO_2, H_3PO_4	20	20	—	$1{,}7\cdot10^{-4}$	—	—
Силикофосфатный	SiO_2, H_3PO_4	230—250	700—800	10—13	—	—	—
Силицидфосфатный	$MoSi_2$, H_3PO_4	200—250	600	200	$8{,}5\cdot10^{-6}$	1700	$4{,}2\cdot10^{-4}$
Титанфосфатный	TiO_2, H_3PO_4	80	300	60	$108\cdot10^{-6}$	1250	10^{9}—10^{10}
Феррифосфатный	Fe_2O_3, H_3PO_4	20	20	31,5	$226\cdot10^{-6}$	—	—
Цирконийфосфатный	ZrO_2, H_3PO_4	—	250—300	60—130	$7{,}5\cdot10^{-6}$	1500	—
Цирконфосфатный	$ZrO_2\cdot nSiO_2$, H_3PO_4	—	400	30	$4{,}2\cdot10^{-6}$	1600	$4{,}2\cdot10^{3}$

повышения водостойкости требуется дополнительная термообработка при температурах, также не превышающих 100 °C.

Таблица VI.2. **Некоторые свойства фосфатных связующих и клеевых композиций на их основе**

Связующее	Плотность, мг/см³	pH	Температура отверждения, °C	Удельное объемное электрическое сопротивление при 20 °C, Ом·м	Термостойкость, °C	Разрушающее напряжение при равномерном отрыве клеевых соединений нержавеющей стали 1Х18Н9Т, МПа
Алюмофосфатное	1,65—1,85	1,5—1,8	100—500	10^{4}—10^{6}	до 1750	3—6
Алюмохромфосфатное	1,5—1,7	1—3	20—250	$(3—5)\cdot10^{12}$	1800	3—7
Магнийфосфатное	1,6	4	50—220	$1\cdot10^{10}$	до 1750	3—4
Кальцийфосфатное	1,58—1,61	1,95—2,0	250	—	—	7—9

При отверждении фосфатных клеев очень важно обеспечить медленный подъем температуры в интервале 100—200 °C (не более 2 °C в минуту), поскольку при этих температурах происходит выделение паров воды и при быстром нагревании клеевой шов становится пористым и непрочным [7].

На свойства фосфатных клеев влияет тип и количество применяемого наполнителя [3, с. 114]. В качестве наполнителей используют корунд, измельченный кварцевый песок, двуокись титана, нитрид алюминия, окись хрома, графит и др. Большинство клеев с такими наполнителями имеют высокую адгезию к металлам — разрушающее напряжение при равномерном отрыве составляет для нержавеющей стали 4 МПа, титановых сплавов — 10—12 МПа, меди — 7 МПа, латуни — 8 МПа. Соединения характеризуются также высокими значениями удельного объемного электрического сопротивления при повышенных температурах (ρ_v при 560 °C составляет 10^6 Ом·м) [8].

Улучшения адгезионных свойств клеев добиваются, вводя в их состав Cr_2O_3 (3%) и NiO (1—5%). Высокие диэлектрические показатели удается обеспечить, используя в качестве наполнителя порошок кварцевого стекла, при этом диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь при 20—600 °C и частоте 10^4 Гц составляют 2,5—3,5 и $2{,}5\cdot10^{-3}$ — $0{,}5\cdot10^{-3}$ соответственно.

Важной характеристикой фосфатных клеев является термический коэффициент расширения. Поскольку эти клеи являются хрупкими, необходимо, чтобы коэффициенты склеиваемого

материала и клея были близки между собой. Термический коэффициент расширения можно регулировать, используя в качестве наполнителя порошки титанового сплава, железа, никеля и хрома. Их применяют в сочетании с двуокисью циркония [40% (об.) в расчете на двуокись циркония] [9].

Количество наполнителя, как правило, подбирают экспериментальным путем с таким расчетом, чтобы получить максимальную прочность клеевых соединений в сочетании с удобной для применения консистенцией. Во всех случаях целесообразно применять тонкоизмельченный монодисперсный наполнитель.

Большинство фосфатных клеев имеют высокую температуру отверждения, достигающую 250 °C и выше. С целью снижения температуры отверждения в качестве добавок к основному наполнителю можно использовать Cr_2O_3, $CaZrO_3$, $MgCr_2O_4$ [10, 11]. Применение в качестве наполнителя алюмофосфатных связующих $MgO \cdot Cr_2O_3$ в сочетании с $CaZrO_3$ позволяет получить клеи с температурой отверждения 50 °C. Снижению температуры отверждения фосфатных клеев с одновременным улучшением их адгезионных характеристик и термостойкости способствует введение в их состав соединений элементов II группы Периодической системы элементов и редкоземельных элементов. Наиболее удачное сочетание свойств композиций было получено при введении соединений иттрия, например нитрата иттрия $[Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O]$. Недостатком таких композиций является пониженная жизнеспособность [10].

Для направленного изменения свойств фосфатных клеев иногда их модифицируют другими соединениями. Так, фосфатные клеи хорошо совмещаются с органосиликатами. Такие композиции успешно применяются для защиты проволочных резисторов, причем для этих целей оказались непригодными многие другие материалы [12]. Введение в алюмохромфосфатные клеи некоторых органических соединений позволяет повысить их прочностные и эластические характеристики, а также водостойкость. Однако термостойкость клеев при этом снижается [13].

Свойства некоторых фосфатных клеев приведены ниже.

Клеи ВК-21К и ВК-21Т представляют собой составы на основе алюмохромфосфатного связующего, в которых в качестве наполнителя применены корунд (ВК-21К) и TiO_2 (ВК-21Т). Клеи способны отверждаться при комнатной температуре, однако для обеспечения хорошей водостойкости необходима термообработка при 150—170 °C в течение 1 ч. Данные о прочности клеевых соединений нержавеющей стали 1Х18Н9Т на клеях ВК-21К и ВК-21Т приведены в табл. VI. 3.

Клеевые соединения выдерживают старение при 300 °C в течение 500 ч и при 400 °C в течение 100 ч без разрушения. Клеевые соединения на клее ВК-21Т могут длительно работать и при 500 °C. Данные по изменению прочности клеевых соединений нержавеющей стали 1Х18Н9Т на клеях ВК-21К и ВК-21Т в процессе старения приведены в табл. VI. 4.

Клеи характеризуются незначительной ползучестью и хорошими электроизоляционными свойствами. Термический коэффициент линейного расширения составляет $1{,}4 \cdot 10^{-6}$—$2{,}7 \cdot 10^{-6}$ 1/°C для клея ВК-21К и $4{,}9 \cdot 10^{-6}$ 1/°C для клея ВК-21Т (в интервале температур 20—50 °C).

Таблица VI. 3. **Прочность клеевых соединений нержавеющей стали 1Х18Н9Т на алюмохромфосфатных клеях ВК-21К и ВК-21Т**

Свойства	Марка клея	Показатели, °C		
		20 °C	400 °C	900 °C
Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа	ВК-21К	3,4	2,4	2,0
	ВК-21Т	4,8	2,0	1,5
Разрушающее напряжение при равномерном отрыве, МПа	ВК-21К	5,5	0,5	0,08
	ВК-21Т	2,6	0,1	0,05
Прочность при неравномерном отрыве, МН/м	ВК-21К	20	20 *	—
	ВК-21Т	50	10 *	—

* Испытано при 275 °C.

Клеи применяются для приклеивания тензорезисторов и контровки резьбовых соединений, работающих при 400 °C.

Клей ВЗ-1 получают на основе алюмофосфатного связующего и мелкодисперсной малощелочной коллоидной двуокиси кремния [10]. Алюмофосфатное связующее, применяемое в качестве основы клея, представляет собой водную 50%-ную суспензию. Клей может отверждаться при 315—400 °C. Приклеенные им тензорезисторы работают при температурах до 870 °C. Клей легко наносится на склеиваемые поверхности, имеет небольшую усадку при отверждении и небольшой коэффициент термического расширения.

Клей В-52 подобен по составу клею ВЗ-1, но в отличие от него содержит соединения алюминия и хромовый ангидрид [10]. Полное отверждение клея В-52 происходит при 350 °C, однако уже при 200 °C получаются клеевые соединения, способные работать при температурах до 870 °C. Клей применяется для приклеивания тензорезисторов.

Клей В-144 [10] отличается от клея В-52 тем, что в него для снижения температуры отверждения вводят соединения иттрия. Клей имеет следующий состав:

Алюмофосфатное связующее	35 см³
Суспензия (1%-ная) серусодержащего соединения (торговое название goulac)	20 см³
Мелкодисперсная коллоидная SiO_2	100 г
Хромовый ангидрид	5 г
γ-$Al(OH)_3$	3 г
Нитрат иттрия $[Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O]$	4 г

Клей имеет хорошую жизнеспособность и отверждается по ступенчатому режиму: последовательная выдержка в течение 0,5—1 ч при температурах 20, 90 и 150 °С. Отверждение при более высоких температурах обеспечивает более стабильные электрические характеристики и повышенную водостойкость. Клей применяется для приклеивания тензорезисторов.

Таблица VI. 4. **Изменение прочности клеевых соединений нержавеющей стали 1Х18Н9Т на клеях ВК-21К и ВК-21Т в процессе старения**

Режим старения		Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа			
		ВК-21К		ВК-21Т	
температура, °С	продолжительность, ч	20 °С	400 °С	20 °С	400 °С
До старения	—	3,1	2,3	3,1	2,1
	100	1,6	2,0	2,5	2,2
300	200	2,8	2,6	1,5	2,6
	300	1,2	2,6	1,1	2,1
	500	1,3	1,0	0,9	2,8
	24	1,3	2,1	2,3	2,7
400	50	1,2	2,2	1,7	2,6
	100	0,8	1,7	2,8	2,6
	24	—	—	0,7	2,5
500	50	—	—	0,2	1,8

Цемент АСФ-3 получают при совмещении окислов алюминия, кремния и хрома с ортофосфорной и хромовой кислотами [15]. Отверждение цемента происходит при 250—300 °С. Данные по прочностным характеристикам клеевых соединений металлов, выполненных цементом АСФ-3, приведены в табл. VI. 5.

Таблица VI. 5. **Прочность клеевых соединений, выполненных цементом АСФ-3**

Склеиваемый материал	Разрушающее напряжение при сдвиге при 20 °С, МПа			Разрушающее напряжение при равномерном отрыве при 20 °С, МПа	
	в исходном состоянии	после старения при 400 °С		в исходном состоянии	после старения при 400 °С в течение 100 ч
		в течение 100 ч	в течение 200 ч		
Нержавеющая сталь 1Х18Н9Т	2	3	3	2,6	3,2
Никель	2,5	2,2	2,7	—	—
Титановый сплав	1,5	1,3	1,3	1,6	1,7

Цемент АСФ-3 имеет хорошую адгезию к керамике — разрушающее напряжение при равномерном отрыве клеевых соединений составляет 7,5 МПа.

Цемент АСФ-3 применяют для крепления тензорезисторов, работающих при температурах до 750 °С, в качестве покрытий для проволочных резисторов и для заполнения глубоких и узких отверстий в изделиях, работающих кратковременно при температурах до 1000—1200 °С.

Цементы МАТ-1 и МАТ-01 получают совмещением ортофосфорной кислоты с двуокисью циркония и некоторыми другими добавками [16]. Отверждение цементов происходит при 600 °С. Цементы имеют хорошую адгезию к титановым сплавам и к материалу УМБ-5КТ на основе синтетической слюды с добавками нитрида бора. Они применяются для приклеивания уплотнительных материалов и тензорезисторов. Свойства цементов приведены ниже:

	МАТ-01	МАТ-1
Разрушающее напряжение при сжатии, МПа	136	62,5
Термический коэффициент линейного расширения $\times 10^6$, 1/°С	7,5	4,0
Термостойкость, число циклов до разрушения (1200 °С — вода)	12	51
Модуль упругости $\times 10^{-3}$, МПа	25,5	30,0
Температура обжига для обеспечения водостойкости, °С	500	400

Недостатком цементов при склеивании материалов с различными коэффициентами линейного расширения является низкая стойкость к воздействию переменных температур.

С целью повышения стойкости цементов к термическим ударам в их состав вводят порошки металлов [17]. Известен клей, обладающий повышенной адгезией и сопротивлением к термическим ударам, следующего состава [в % (масс.)]:

Двуокись циркония	17,5—37,0
Нитрид кремния	11,3—24,6
Порошок нержавеющей стали	15,4—45,2
Ортофосфорная кислота (плотностью 1,68 г/см³)	23,0—26,0

Термообработку клея проводят при 400—600 °С в течение 3—5 ч в воздушной или инертной среде. Скорость подъема температуры составляет 100 °С/ч. Клеевые соединения титановых сплавов на этом клее характеризуются следующими показателями:

Разрушающее напряжение при 20 °С, МПа	
при сжатии	190
при сдвиге	5—7
Термический коэффициент линейного расширения $\times 10^6$, 1/°С	6,5—7,0
Число циклов 600 °С — вода до разрушения	20—25

Цементы, в состав которых входят порошки металлов, могут найти применение в некоторых узлах авиационных двигателей для склеивания гибких материалов со сплавом ЭИ-961 и титановыми сплавами.

На основе алюмофосфатного связующего получают клей для соединения деталей и узлов, работающих в агрессивных средах [18]. Клей стоек к термическим ударам, сохраняет диэлектрические свойства при температурах до 2000 °С и отверждается при 120 °С. Клей имеет следующий состав [в % (масс.)]:

Алюмофосфатное связующее	38—42
Окись алюминия	24—28
Высокоглиноземистый цемент	21—25
Окись хрома	9—13

Фосфатные клеи-цементы AlP-1 и AlPBX (фирма «Baldwin Lima Hamilton Electronics», США) и Brimor 529 (фирма «High Temperature Instrument», США) [19, с. 39] отверждаются при 315 °С в течение 1—6 ч без применения давления.

Предельная деформация цементов составляет 0,5%. Их успешно применяют для крепления высокотемпературных тензорезисторов. Предельная рабочая температура тензорезисторов, наклеенных этими цементами, составляет 350 °С при длительном и 600 °С при кратковременном нагружении.

Известны клеящие составы на основе магнийфосфатных связующих. Один из таких составов включает следующие компоненты (в масс. ч.):

Однозамещенный фосфат магнии	18—25
Электрокорунд	100
Глинозем	7—23
MgO	0,5—3,5

Введение в клей MgO в сочетании с глиноземом позволяет увеличить прочность и термостабильность клеевых соединений. Клей применяют для склеивания легких термостойких изделий [20].

СИЛИКАТНЫЕ КЛЕИ

Силикатные клеи получают на основе силикатов натрия и калия. В качестве наполнителей применяют глину и другие вещества [21]. Наиболее широкое распространение в качестве основы клеев получил раствор силиката натрия — жидкое стекло [3, с. 127]. Наличие полярных групп, связанных водородными связями, обусловливает высокую вязкость клеев; отверждение их протекает с образованием полимерного соединения — геля кремниевой кислоты [3]. Недостатком таких клеев является их гигроскопичность и ухудшение электроизоляционных характеристик при повышенных температурах.

Силикатные клеи выпускает фирма «Joseph Crosfield and Sons» (США) под торговыми названиями Pyramid и Claysil, а также фирма «Fortafix» (США) — клеи Fortafix. Клеи рекомендованы для склеивания металлов, стекла, дерева, керамики, асбеста и других материалов. Рабочая температура клеев достигает 1000 °С.

Клеи Fortafix состоят из двух компонентов — жидкой основы и порошкообразного наполнителя и отверждаются за 18—36 ч (считая с момента приготовления) при комнатной температуре. Процесс отверждения можно сократить до 2,5 ч, повышая температуру до 35—45 °С. Клеи имеют высокие диэлектрические характеристики, незначительные термическое расширение и усадку, обеспечивают высокую прочность клеевых соединений при сжатии и растяжении. Клей Fortafix Chromix исключительно прочно склеивает стекло; клеевые соединения способны выдерживать нагревание до 1400 °С.

Клеи МТ-26 и МТ-74 (фирма «Idenden Adhesives», Англия) представляют собой водные растворы силиката натрия [21]. Они отверждаются на воздухе, имеют хорошие изоляционные свойства и термостойкость до 800 °С, негорючи. Клеи применяются для приклеивания изоляции из керамических волокон к металлу, асбестовой изоляции к стали, цементу и другим материалам, для фиксации линз.

Цемент WBSP/21 (фирма «Fortafix») выпускают в виде порошка, который перед применением смешивают с теплой водой и отверждают при комнатной температуре [20]. Его используют для заливки, герметизации и изоляции в электротехнической промышленности. Максимальная рабочая температуры цемента составляет 550 °С.

Клеи получают также на основе натрийборсиликатов. Часто в качестве добавок в них вводят карбонаты кальция или бария, а также пятиокись фосфора и ванадия. При использовании клеев этого типа большое значение имеет метод подготовки склеиваемых поверхностей. Наиболее целесообразно применять эти клеи для склеивания сталей глубокой вытяжки, хромовых и хромо-никелевых сталей, сплавов титана с алюминием и ванадием [22].

В радиоэлектронике нашла применение клеящая паста, состоящая из 20% окиси меди, 20% наждачного порошка № 60 и 60% жидкого стекла [23, с. 28]. Наждачный порошок и окись меди засыпают в жидкое стекло и растирают до получения однородной массы. Отверждение клея проводят при 100 °С в течение 2 ч. Клеевые соединения выдерживают воздействие температур до 400 °С.

КЕРАМИЧЕСКИЕ КЛЕИ

Керамические клеи получают на основе различных окислов, натриевой селитры, борной кислоты, стекол и др. Иногда для повышения прочностных характеристик в состав керамических клеев вводят порошки металлов.

Типичный способ получения керамического клея для склеивания металлов состоит в сплавлении смеси окиси кремния, натриевой селитры, борной кислоты и окиси железа. После сушки, размола и введения окислов металлов и наполнителей в смесь добавляют 30% воды. Склеивание проводят при 540—1090 °C и давлении 0,015—0,1 МПа. После склеивания клеевые соединения медленно охлаждают. Введение в состав клеев до 5% порошкообразных меди, алюминия, карбонильного железа повышает их термостойкость [24].

Основным компонентом керамических клеев на основе стекол являются фритты [25]. Их получают в результате быстрого охлаждения расплавленного стекла, которое или погружают в воду, или помещают между вращающимися металлическими валками, охлаждаемыми водой. Фритты, как правило, состоят из двух основных компонентов, одним из которых является смесь нитратов, карбонатов, фторидов и некоторых окислов, вторым — смесь окислов, в которой окись кремния является основным компонентом, выполняющим роль стеклообразователя, а окислы щелочных и щелочноземельных металлов играют роль флюсов.

Дополнительно к фриттам в состав керамических клеев перед применением вводят добавки коллоидной двуокиси кремния, молибдат аммония, порошок карбонильного железа, порошки нержавеющей стали и воду.

Керамические клеи получают также на основе окиси бора, окиси кремния и окиси железа. Клеевые соединения на этих клеях сохраняют прочность до 550 °C, но обладают повышенной хрупкостью [26].

Типичные значения разрушающего напряжения при сдвиге клеевых соединений металлов на керамических клеях приведены ниже [22]:

Температура, °C	20	340	425	550
Разрушающее напряжение на сдвиге, МПа	7—10	8—12	11—18	6—7

Керамический клей фирмы «Aeronca» (США) состоит из 65% борной кислоты, 24,5% двуокиси кремния, 9% нитрата натрия и 1,5% окиси железа. Клей применяют для склеивания нержавеющей стали и сплава Инконель X. Склеивание проводят при 980 °C (для нержавеющей стали) и 1090 °C (для сплава Инконель X). Разрушающее напряжение клеевых соединений при сдвиге составляет 11,2—12,6 МПа при комнатной температуре и сохраняется практически без изменения вплоть до 980 °C. При введении специального порошкообразного наполнителя прочность может быть увеличена на 50% при 20 °C и на 25% при 540 °C [27].

Клей Ultra-Temp 516 разработан фирмой «Aremco Products» (США) на основе ZrO_2. Верхний предел рабочих температур клея составляет 2424 °C. Клей выпускают в виде пасты, наносят на детали щеткой или напылением. Отверждение проводят при 593 °C [28].

Клей Graphi-Bond 551-R разработан фирмой «Aremco Products» (США) на основе графита. Клей применяется для склеивания стекла с металлом и выдерживает воздействие температур до 3000 °C [29].

Клей Astroceram разработан фирмой «Thermocatalytic Co» (США) на основе окислов и силикатов элементов IV группы Периодической системы элементов. Термостойкость клея достигает 2900 °C. Клей презназначен для склеивания металлов, керамики, кварца и других материалов. Разрушающее напряжение клеевых соединений при растяжении составляет 70—105 МПа [30].

Фирмой «Union Carbide» (США) запатентован способ получения клея, который выдерживает воздействие температур до 3000 °C. Клей предназначен для склеивания графита. Клей изготовляют из тонкоразмельченных частиц TiB_2, соединенных карбонизующимся связующим. На 100 масс. ч. TiB_2 берется 47 масс. ч. связующего и 2 масс. ч. стеариновой кислоты. Жизнеспособность клея-цемента — до 30 с [31]. Смесь наносят на поверхность деталей из графита, и детали прессуют до получения клеевого шва толщиной 2 мм. Клей отверждается при 110—120 °C в течение 16 ч. Склеенные детали затем нагревают до 2750 °C — до температуры, при которой протекает реакция между графитом и TiB_2. Среднее разрушающее напряжение при изгибе отвержденных и подвергнутых термообработке клеевых соединений составляет 22,2 МПа при комнатной температуре и 13 МПа при 2500 °C. Для отвержденных и не подвергнутых термообработке соединений этот показатель равен соответственно 14,5 и 9,8 МПа.

Проводились статические огневые испытания соплового аппарата двигателя уменьшенного размера. Сопло разрезали на восемь сегментов, которые склеивали. После отверждения клея в течение 16 ч при 120 °C сопло нагревали до 2750 °C, затем устанавливали его в двигатель, работающий на твердом топливе, и подвергали огневым испытаниям в течение 72 с при 3000 °C и давлении 7 МПа. После испытания клеевые соединения имели отличную прочность [31].

Фирма «Corming Glass Works» (США) разработала серию клеев-цементов Pyroceram Brand Cement № 95, № 89, № 45, различающихся термическими коэффициентами линейного расширения. Они рекомендованы для соединения металлов со стеклом и керамикой. Термостойкость клеев-цементов составляет 400—600 °C. Для каждого типа соединений можно выбрать клей с близким к склеиваемому материалу значением коэффициента линейного расширения [32].

Разработанный фирмой «Melpar Inc.» (США) клей Melbond CA-110 обеспечивает термостойкость клеевых соединений до 1400 °C и в отличие от других керамических клеев способен отверждаться при 120 °C. Клей предназначен для соединения керамических и других тугоплавких материалов [33].

Известен пастообразный керамический клей на основе циркона. Он рекомендован для склеивания керамики, стекол, кварца, графита и металлов. Склеивание проводят при 605 °С. Клеевые соединения способны работать при температурах до 2445 °С. Разрушающее напряжение при сжатии клеевых соединений составляет 700 МПа. Клей стоек к действию всех кислот, за исключением HF и концентрированной H_2SO_4 [34].

Клей Form-A-Seal 416 является двухкомпонентным, не содержит растворителя и способен работать длительно при 275 °С и кратковременно при 430 °С [35].

Клей Ceramabond 503, разработанный фирмой «Aremco Products» (США), представляет собой однокомпонентную композицию горячего отверждения на основе Al_2O_3. Клей способен работать при температурах до 1640 °С. Отверждается он при 120 °С. Клей рекомендован для склеивания керамики, графита, кварца, стеклопластиков. Он характеризуется высокой теплопроводностью, минимальной усадкой при отверждении, высоким электрическим сопротивлением. Срок хранения готового клея 1 год [36].

Клей Ultra-Bond 552 (фирма «Aremco Products») предназначен для соединения нержавеющих сталей и других металлов, а также керамики. Основой клея является окись алюминия. Клей отверждается при комнатной температуре и способен работать при температурах до 1650 °С. Он характеризуется высокими электроизоляционными показателями (его электрическая прочность составляет 9843 В/мм) [37].

Керамическими клеями, способными работать при температурах 1000—3000 °С, являются клеи Cerastil C-3, Cerastil C-10 и Cerastil GC (фирмы «Industrial Lubricants») [38, с. 14]. Клей Cerastil C-3 рекомендован для работы при температурах до 1000 °С; клей Cerastil C-10 рекомендуется для склеивания металлов и выдерживает воздействие температур до 1560 °С; клей Cerastil GC применяют для склеивания графитовых материалов; он способен работать при температурах до 3000 °С.

Для склеивания неорганических материалов и металлов представляют интерес клеи марок КФ-550 и КФ-850. Их выпускают в виде водных суспензий тонко диспергированных неорганических вяжущих веществ. Суспензию тонким слоем наносят на склеиваемые поверхности, высушивают, после чего склеиваемые детали соединяют, помещают в термостат и нагревают до температуры, на 30—50 °С превышающей температуру плавления клея [39, с. 143].

Разработан керамический клей достаточно эластичный для того, чтобы склеивать материалы с различными термическими коэффициентами линейного расширения [40]. В состав клея входит неорганический наполнитель и добавки порошкообразных металлов, которые повышают прочность клеевых соединений. Клей отверждается при медленном подъеме температуры (примерно 5 °С в час) до 120 °С. Он может работать при температурах до 1045 °С

и выдерживает циклическое воздействие температур от комнатной до 540 °С. Клей рекомендован для склеивания графита с металлом и применяется для приклеивания углеродсодержащего уплотнительного материала к металлу в двигателях газовых турбин. Жизнеспособность клея неограниченная.

Клеевые соединения, выполненные клеями на основе стекол, выдерживают воздействие температур до 500 °С. Однако хрупкость клеевых соединений и необходимость склеивания при температурах, близких к 1000 °С, очень ограничивают области их применения [41].

В состав обычно применяемых стекол в качестве основного компонента входит SiO_2, а также Na_2O, K_2O, CaO, MgO, BaO, PbO, ZnO, B_2O_3 и многие другие [42, с. 419]. Путем подбора различных окислов можно изменять свойства клея — термический коэффициент расширения, вязкость, механические, электрические свойства и оптические показатели, химическую стойкость.

Такие клеи применяют для склеивания стекол между собой или с керамическими материалами. Иногда их применяют для склеивания стекол с металлами.

При склеивании стеклами в связи с тем, что образуется очень хрупкое соединение, весьма важно знать термические коэффициенты линейного расширения композиций. В табл. VI.6 приведены значения термических коэффициентов линейного расширения некоторых клеев, выпускаемых фирмой «Philips». Часто такие клеи применяют для склеивания термостойких стекол.

При склеивании стеклами в некоторых случаях разрушающее напряжение клеевых соединений при сдвиге составляет 35 МПа при 540 °С [43]. Клей, обеспечивающий такую прочность, состоит из 65% борной кислоты, 24,5% SiO_2, 9% нитрата натрия и 1,5% окиси железа.

При приклеивании стекла к металлу необходимо, чтобы значения коэффициентов термического расширения склеиваемых материалов были близки. К таким металлам относятся: вольфрам, молибден, Ковар (54% Fe, 29% Ni, 17% Co), тантал и сплавы Фернико (Fe—Ni—Co).

В тех случаях, когда термический коэффициент линейного расширения стекла сильно отличается от коэффициента расширения металла, можно использовать стекла разного состава, нанося их последовательно несколькими слоями и сглаживая таким образом разницу в коэффициентах. Кроме того, можно на некоторые стекла наносить тонкие слои металлов.

Известны керамические клеи на основе стекол, в состав которых входит в качестве наполнителя кристаллический кварц. Эти стекла пригодны для соединения материалов с различными коэффициентами линейного расширения. Ими можно склеивать при пониженных (по сравнению с другими цементами) температурах [44]. Кристаллический кварц вводят из расчета 15—25 масс. ч. на

Таблица VI.6. **Термические коэффициенты линейного расширения клеев на основе стекол, выпускаемых фирмой «Philips»**

Основа клея	Марка стекла	Состав стекол, масс. ч. SiO_2	B_2O_3	Na_2O	K_2O	CaO	BaO	MgO	PbO	Al_2O_3	Sb_2O_3	MnO	Li_2O	Термический коэффициент линейного расширения в интервале 30—400 °С, 1/°С
Свинцовое стекло	0,1	56,2		7,6	4,5				30,0	1,2	0,3	0,2		$95 \cdot 10^{-7}$
Щелочное стекло	0,3	70,0		16,5	1,0	5,4	2,0	3,9		0,5	0,7			$105 \cdot 10^{-7}$
Боросиликатное стекло	08 28	75,9 64,7	16,0 22,2	4,9 5,0	0,8 4,1					0,4 4,0	2,0			$39,5 \cdot 10^{-7}$ $48 \cdot 10^{-7}$
Свинцовое стекло	56	50,0		7,4	11,1				30,0	1,2	0,3			$126 \cdot 10^{-7}$
Свинцовое стекло	146	55,9		7,6	5,0				30,0	1,0	0,3	0,2		$97 \cdot 10^{-7}$
Бариевое стекло	132	68,7		7,7	6,6			13,7		2,5	0,3		0,5	$99 \cdot 10^{-7}$

75—85 масс. ч. основы клея. Основа клея имеет следующий состав (в масс. ч.):

PbO	80—82	ZnO	5—7
B_2O_3	9—11	B	4—6

Характерной особенностью клеев на основе стекол является тот факт, что они защищают поверхность металлов от окисления.

Для повышения прочности клеевых соединений, выполненных клеями на основе стекол, в их состав вводят порошки металлов [42]. После смешения всех компонентов клей спекают при 1155—1380 °С, расплав выливают в холодную воду и полученный таким образом состав измельчают. К 100 масс. ч. такого состава добавляют 40 масс. ч. металлического порошка и 200 масс. ч. воды. Клей отверждается при 92 °С.

В качестве клеев иногда применяют составы, нашедшие применение в качестве эмалей [42, с. 438]. Они предназначены для склеивания стекла, металла, керамики между собой и друг с другом. Склеивание проводят при 1000—1400 °С. Типичные составы приведены ниже:

состав I — SiO_2, B_2O_3, PbO, Na_2O, K_2O, Al_2O_3, CaO;
состав II — MgO, ZnO, Sb_2O_3, CaF_2, Na_3AlF_6, CoO.

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КЛЕИ*

Металлические клеи представляют собой смеси жидкого металла (ртуть, галлий и др.) с порошком значительно более тугоплавкого металла (медь, вольфрам и др.) [45]. В качестве жидкого компонента можно использовать также эвтектические смеси (расплавы) галлия с другими металлами, имеющие температуру плавления более низкую, чем у галлия [46]. Для получения эвтектических расплавов на основе галлия применяют олово, серебро и индий.

В результате взаимной диффузии компонентов в таких системах образуются различные интерметаллические соединения и сплавы, температуры плавления которых гораздо выше температуры плавления жидкого компонента, благодаря чему и происходит отверждение клеев. Чем больше в клее жидкого металла, тем он более пластичен и тем легче наносить его на склеиваемые поверхности. Однако при этом снижаются его рабочие температуры. Клей с меньшим содержанием жидкого металла быстрее отверждается и может выдерживать более высокие температуры. С целью повышения жизнеспособности клеев смешение компонентов следует проводить при возможно более низкой температуре, лишь незначительно превышающей температуру плавления жидкого металла. Повышение температуры влечет за собой снижение жизнеспособности клеев, а также интенсивное окисление компонентов клея.

* Все отечественные металлические клеи выпускаются под названием «мекладин».

Порошки металлов, которые вводят в клей в качестве второго компонента, должны иметь размер частиц порядка нескольких десятков микрон, а окисная пленка на их поверхности должна быть минимальной толщины. Для получения галлиевых клеев используют порошки титана, магния, ванадия, железа и др. [47].

По характеру взаимодействия металлов с галлием их можно разделить на три группы [48]:

металлы с ограниченной растворимостью в жидком галлии, не образующие с ним промежуточных соединений (кадмий, ртуть, таллий, свинец, висмут, теллур);

металлы, образующие с галлием простые эвтектические смеси (цинк, алюминий, индий, кремний, германий, олово);

металлы, образующие с галлием химические соединения (литий, натрий, калий, медь, серебро, золото, магний, стронций, лантан, церий, празеодим, уран, титан, цирконий, гафний, ванадий, ниобий, хром, молибден, марганец, железо, кобальт, никель, рутений, родий, палладий, осмий, иридий, платина).

Для получения галлиевых клеев в качестве наполнителей следует применять металлы, образующие с галлием химические соединения, имеющие высокую температуру плавления или разложения. Наилучшими пластическими свойствами обладают клеи, содержащие металлы, образующие с галлием соединения, в которых преобладают металлические связи, а не ковалентные или ионные. Подобные составы получают при сочетании галлия с металлами подгруппы меди, а также с переходными металлами VIII группы. Свойства галлиевых клеевых паст с различными наполнителями приведены в табл. VI.7 [47].

Таблица VI.7. **Свойства галлиевых паст с различными наполнителями**

Металл, применяемый в качестве наполнителя	Соединение, образующееся при отверждении	Содержание металла в соединении, % (масс.)	Температура плавления или разложения, °C	Изменение объема при отверждении	Оптимальный размер частиц наполнителя, мкм
Магний	$MgGa_2$	14,90	285	—	10,4
Титан	$TiGa_3$	18,63	925	Уменьшение	6,4
Ванадий	VGa_3	19,59	485	—	5,5
Железо	$FeGa_3$	21,11	860	Уменьшение	5,0
Кобальт	$CoGa_3$	21,92	838	»	4,8
Никель	$NiGa_4$	17,36	252	»	4,0
Медь	$CuGa_2$	31,31	254	»	12,0
Цирконий	$ZrGa_3$	30,37	1275	»	6,6
Ниобий	$NbGa_3$	30,71	1235	Увеличение	5,8
Палладий	$PdGa_3$	23,39	210	Уменьшение	4,0
Серебро	Ag_2Ga_3	50,78	326	»	10,0
Сурьма	SbGa	63,59	706	Увеличение	22,0
Гафний	$HfGa_3$	46,04	1380	Уменьшение	7,4
Золото	$AuGa_2$	58,56	492	Увеличение	8,2

Из данных, приведенных в таблице, видно, что большинство металлов (за исключением магния, никеля, меди, серебра и палладия) образуют с галлием соединения с температурой плавления выше 400 °C. Использование порошков тугоплавких металлов позволяет получить галлиевые пасты мелкозернистой структуры.

В качестве наполнителей галлиевых клеевых паст можно использовать также порошки сплавов, содержащих элементы, обладающие способностью растворяться в жидком галлии или в низкоплавком галлиевом сплаве. Использование таких порошков позволяет получать пасты, в которых при отверждении происходит уменьшение исходных частиц и их уплотнение. Состав таких наполнителей приведен в табл. VI.8.

Таблица VI.8. **Составы сложных наполнителей, применяемых в галлиевых клеевых пастах**

Основной наполнитель	Добавки, вводимые в основной наполнитель, % (масс.)					
	Al	Ge	In	Si	Sn	Zn
Медь	0,5—20	0,5—10	0,5—50	0,5—10	0,5—60	0,5—30
Серебро	0,5—15	0,5—5	0,5—25	0,5—1	0,5—30	0,5—20
Золото	0,5—20	0,05—10	0,5—55	0,05—1	0,5—10	0,5—25
Магний	0,5—10	0,05—1	0,5—40	0,05—1	0,5—15	0,5—10
Титан	0,5—40	0,5—5	0,5—45	0,05—3	0,5—20	0,05—1
Цирконий	0,5—10	0,05—1	0,5—30	0,05—3	0,5—45	0,5—10
Гафний	0,5—10	0,05—1	0,5—20	0,05—3	0,5—40	0,5—10
Ванадий	0,5—25	0,05—1	—	0,5—5	0,5—45	—
Ниобий	0,5—15	0,05—1	—	0,05—2	0,5—30	0,05—1
Хром	0,5—20	0,05—1	—	0,05—1	0,05—1	0,05—1
Молибден	0,5—10	0,05—1	—	0,05—2	—	0,05—1
Железо	0,5—25	0,5—10	0,5—50	0,5—5	0,5—45	0,5—25
Кобальт	0,5—20	0,5—10	0,5—60	0,5—5	0,5—60	0,5—20
Никель	0,5—20	0,5—10	0,5—55	0,5—5	0,5—65	0,5—25
Рутений	0,5—20	0,05—1	—	0,05—1	0,5—50	—
Палладий	0,5—5	0,5—10	0,5—60	0,5—5	0,5—60	0,5—20
Осмий	0,5—20	0,05—1	—	0,05—1	—	—
Иридий	0,5—20	0,05—1	0,5—20	0,05—1	0,5—50	—
Платина	0,5—20	0,5—10	0,5—45	0,05—1	0,5—50	0,5—10

Галлиевые клеи могут отверждаться при комнатной температуре. Однако, поскольку диффузия компонентов резко возрастает с повышением температуры, для ускорения процесса отверждения клей следует подвергать термообработке [46].

Кроме порошкообразных наполнителей для изготовления галлиевых клеев можно использовать волокна, нити и т. д. [49]. Чаще всего металлические клеи готовят путем простого перемешивания компонентов перед применением. В тех случаях, когда клеем надо заполнить большой зазор, а также при восстановительном ремонте можно использовать клей в виде ленты нужной

6 Зак. 496

толщины. С этой целью предварительно спеченный наполнитель пропитывают жидким компонентом и прокатывают до требуемой толщины.

Иногда склеивание проводят следующим образом [49]. Наполнитель (порошок, волокно или любой другой) помещают в зазор между склеиваемыми поверхностями, а легкоплавкий компонент — около зазора. Заполнение зазора расплавом происходит при нагревании под действием капиллярных сил. Этот способ перспективен при соединении поверхностей с большими зазорами (1 мм и более), а также при запаивании щелей и небольших отверстий.

Окисная пленка, находящаяся на поверхности склеиваемого металла, препятствует хорошему склеиванию. Ее удаляют как механическим, так и химическим путем. Механическим — с помощью твердого инструмента с каплей галлия на конце. В качестве материала для такого инструмента следует использовать вольфрам, имеющий достаточную твердость и в то же время хорошо смачиваемый галлием. Химический метод — например, травление в соляной кислоте. Для защиты обработанной таким образом поверхности от дальнейшего окисления на нее наносят тонкий слой галлия. Окисные пленки разрушаются и при нагревании до 300—320 °С. Такой метод рекомендуется, в частности, при склеивании алюминия галлиевыми пастами [50].

Клеевые соединения, выполненные металлическими клеями, способны выдерживать 800 °С и выше и вакуум $0{,}13 \cdot 10^{-4}$ кПа в течение 30 мин. Особенность металлических клеев — способность склеивать поверхности, погруженные в воду.

На свойства клеевых соединений (прочность, пористость и др.) на металлических клеях помимо способа соединения, режима склеивания и других факторов оказывает влияние и состав окружающей газовой среды [51].

При отверждении металлических клеев происходят весьма сложные физико-химические процессы взаимодействия жидких металлов с твердыми [52]. При этом может иметь место образование между поверхностью и клеем ковалентных и ионных связей [51], в ряде случаев наблюдается коррозия и др. Важную роль играет механизм распространения расплавов по поверхности твердого металла. Это может быть обычное растекание по поверхности, поверхностная диффузия, диффузия жидкого галлия в твердую фазу с последующим осаждением на твердой поверхности.

Недостатком галлиевых клеев [53] является пористость. Она обусловлена наличием газов, адсорбированных поверхностью частиц порошка, и газов, механически захваченных при перемешивании пасты. При повышении температуры газы, находящиеся в замкнутых порах, расширяются, причем возникающее давление может быть настолько большим, что будет вызывать разрушение клеевого соединения. Поэтому галлиевые пасты следует подвергать дегазации в вакууме.

Для получения галлиевых клеев с улучшенными характеристиками используют метод приготовления и нанесения их с помощью ультразвука [54]. Под воздействием ультразвука происходит разрушение окисной пленки на поверхности частиц порошка и их интенсивное перемешивание в массе жидкого галлия. После нанесения клея на поверхности и их соединения детали обрабатывают ультразвуком (мощность генератора 250 Вт, частота колебаний 25 кГц) в течение 5—10 мин. Обработка ультразвуком способствует заполнению пастой всех пор. Склеивание происходит в течение 2—12 ч при 25 °С, либо 0,5—2 ч при 100 °С. Свойства галлиевых паст и соединений на их основе, выполненных с помощью ультразвука, приведены в табл. VI. 9.

Таблица VI. 9. **Свойства галлиевых клеев и соединений, выполненных с помощью ультразвука**

Состав клея, масс. ч.		Верхний предел рабочих температур, °С	Разрушающее напряжение при равномерном отрыве, МПа	Объемное электрическое удельное сопротивление 10^8 Ом·м
жидкий металл	тугоплавкий порошок			
Галлий, 32,8	Медь 67,2	400—800	40—90	2,7
Галлий, 21 Индий, 8,5 Олово, 4,5	Медь, 66	200—600	20—50	4,2
Галлий, 50	Серебро, 50	400	30—70	2,3
Галлий, 32 Олово, 18	Медь, 50	400	35—68	4,6
Никель, 50	Никель, 50	250	30—60	—

В табл. VI. 10 приведены свойства некоторых галлиевых клеев и клеевых соединений меди на их основе. Клеевой состав, состоящий из галлия и медного и серебряного порошков, обладает наилучшей проводимостью, водостойкостью, высокими прочностью и твердостью.

Известен металлический клей следующего состава: 60% (масс.) галлия марки ГЛО, 30% (масс.) порошка меди марки ПМ-2 и 10% (масс.) индия марки ИН-0 [55]. Жизнеспособность клея 3 ч. Клей применяют для соединения меди, медненого и никелированного железа и ковара. Отверждение проводят при 500—600 °С и давлении 0,03—0,4 МПа в течение 30 мин. Клеевые соединения выдерживают вакуум и воздействие температур до 960—1000 °С. Многократное нагревание их до 850—900 °С не приводит к нарушению герметичности. Склеивание этим клеем можно проводить и при комнатной температуре и контактном давлении, однако при

этом клеевые соединения выдерживают воздействие температур только до 300 °С. На прочность клеевых соединений влияет применяемое при склеивании давление. Данные по прочности клеевых соединений меди при 600 °С в зависимости от применяемого при склеивании давления приведены на рис. VI. 1. Как видно из ри-



Рис. VI. 1. Зависимость разрушающего напряжения при равномерном отрыве медных образцов на галлиевых клеях от давления и продолжительности отверждения [температура формообработки 600 °С, температура испытаний 20 °С (*а*) и 600 °С (*б*)].

сунка, с увеличением давления и продолжительности выдержки при 600 °С прочность клеевого соединения повышается.

Таблица VI. 10. **Свойства галлиевых клеев и клеевых соединений меди на их основе**

Состав клея, масс. ч.	Температура отверждения, °С	Удельное объемное электрическое сопротивление × 10³, Ом·м	Разрушающее напряжение при равномерном отрыве, МПа
Галлий, 59,6 Индий, 14,8 Медный порошок, 25,6	70	8,5	26
Галлий, 65 Медный порошок, 35,0	70	7,3	28—30
Галлий, 40,4 Медный порошок, 49,8 Серебряный порошок, 9,8	70	4,6	28—30

При склеивании этим клеем железа с никелевым покрытием (режим склеивания: 600 °С, 30 мин, давление 3 МПа) удается получить разрушающее напряжение при равномерном отрыве клеевых соединений при комнатной температуре, равное 280 МПа.

Металлические клеи готовят также с применением галлия ГЛ-000, индия ИН-1, олова О-1 и порошка меди ПМ-2. Содержание меди в клеях составляет 66—56% (масс.) [56]. Данные о проч-

ности клеевых соединений различных материалов, выполненных этими клеями, приведены в табл. VI. 11.

Таблица VI. 11. **Прочность клеевых соединений, выполненных металлическими клеями на основе галлия, индия, олова и меди**

Режим склеивания: температура, °С	Режим склеивания: продолжительность, ч	Разрушающее напряжение при равномерном отрыве при 20 °С, МПа: клей на основе галлия и меди — медь + медь	ковар + ковар	медь + ковар	клей на основе галлия, индия и меди — медь + медь	ковар + ковар	медь + ковар	клей на основе галлия, олова и меди — медь + медь	ковар + ковар	медь + ковар
25	24	12	10	12	4	0,6	0,9	—	—	—
25	120	24	6	5	10	9	4	—	—	—
70	24	42	—	—	40	—	—	41	—	—
70	72	54 *	5	—	49	20	12	—	22	27
100	6	26	—	—	31	—	—	—	—	—
100	8	34	—	—	—	—	—	—	—	—
100	24	47 *	—	—	34	—	—	—	16	—
200	2	40	Разрушаются при охлаждении		37	Разрушаются при охлаждении		41	—	—
200	6	45			34			47	—	3
300	2	23			28			46	—	Разрушаются при охлаждении
300	6	14			28			46	14	

* Дальнейшая выдержка при данной температуре не влияет на прочность клеевого соединения.

Для металлических клеев на основе галлия и меди, галлия, индия и меди, а также галлия, олова и меди было исследовано изменение механической прочности в процессе старения клеевых соединений при 200 и 300 °С в течение 500 ч, после выдержки в камере с 98%-ной относительной влажностью и температурой 40 °С в течение 56 сут и после воздействия вибрационных нагрузок ($2\cdot10^{10}$ циклов при частоте 300 Гц с ускорением 5 *g*). Определена также температура разрушения образцов при скорости подъема температуры 7 °С. Для всех исследованных клеев она оказалась выше 900 °С.

Из данных, приведенных в табл. VI. 12, видно, что прочность клеевых соединений медь + медь после старения при 70 °С в течение 72 ч при температуре испытаний 200 и 300 °С значительно меньше, чем при 20 °С. После старения при 200 и 300 °С в течение 500 ч прочность при температуре испытаний 20 °С снижается, как правило, не более чем на 50% от исходной, а прочность при 200 и 300 °С не изменяется или незначительно повышается по сравнению с прочностью при комнатной температуре. Прочность

клеевых соединений ковар + ковар и медь + ковар значительно ниже, чем прочность соединений медь + медь.

Таблица VI.12. **Прочность клеевых соединений галлиевых клеев после воздействия различных факторов**

Состав клея	Склеиваемые материалы	Режим старения: температура, °C	Режим старения: продолжительность, ч	Разрушающее напряжение при равномерном отрыве, МПа: 20 °C, после старения	20 °C, после коррозионных испытаний	20 °C, после вибрационных испытаний	200 °C, после старения	300 °C, после старения
Галлий + медь	Медь + медь	70	72	54	41	39	28	9
		70+200	72+500	43	38	—	28	—
		70+300	72+500	21	21	—	—	25
Галлий + индий + медь		70	72	49	33	32	3	12
		70+200	72+500	26	36	—	10	—
		70+300	72+500	25	37	—	—	28
Галлий + олово + медь	Ковар + ковар	70	72	22	11	18	8	5
		70+200	72+500	9	14	—	8	—
		70+300	72+500	1	14	—	—	16
	Медь + ковар	70	72	27	18	35	—	—
		70+200	72+500	2	2	—	1	—

Большое влияние на прочность галлиевых клеев, наполнителем для которых является медный порошок, оказывает состояние поверхности порошка. Применение окисленного порошка, содержащего 0,021% (масс.) кислорода, влечет за собой снижение прочности в 3 раза и более по сравнению с порошком меди, содержащим 0,008% (масс.) кислорода.

Введение в галлиевые пасты олова и индия положительно сказывается на некоторых их свойствах: улучшается смачивание склеиваемых поверхностей, особенно ковара, снижается термический коэффициент линейного расширения паст, что важно при соединении разнородных материалов, и уменьшается пористость клеевого шва. Продолжительность отверждения составов при комнатной температуре при этом увеличивается.

Галлиевые пасты готовят также на основе эвтектических сплавов галлий — индий — серебро и галлий — индий — олово [47]. Наполнителем для таких паст служит сплав меди с оловом. Составы паст приведены в табл. VI. 13.

Пасты готовят, смешивая жидкий компонент с порошкообразным при комнатной температуре. Порошок состоит из частиц сферической формы диаметром около 40 мкм. Содержание порошка

в пастах составляет 66% (масс.). С помощью таких паст можно склеивать детали из меди, ковара, инвара, титана, ситалла и керамики. Клеевые соединения выдерживают вакуум: их герметичность не нарушается после воздействия на клеевые соединения вибрационных (частота от 20 до 4000 Гц с ускорением 10 *g*) и ударных (ускорение 50 *g*, 9 ударов) нагрузок, а также климатических факторов (относительная влажность воздуха 98%, температура 20 °C, 4 сут).

Таблица VI.13. **Составы паст на основе эвтектических сплавов галлий—индий—серебро и галлий—индий—олово**

Марка пасты	Состав эвтектического сплава, % (масс.): галлий	индий	серебро	олово	Состав наполнителя, % (масс.): медь	олово
ГИСМО$_5$-66	74	24	2	—	95	5
ГИСМО$_{10}$-66	74	24	2	—	90	10
ГИСМО$_{20}$-66	74	24	2	—	80	20
ГОИМО$_5$-66	59,6	26	—	14,4	95	5
ГОИМО$_{20}$-66	59,6	26	—	14.4	80	20

Аналогичные галлиевые пасты получают на основе тех же эвтектических сплавов, используя в качестве наполнителя порошок меди [57]. Составы паст приведены в табл. VI. 14.

Таблица VI.14. **Составы паст на основе галлия и его эвтектических сплавов и медного порошка**

Марка пасты	Состав пасты, % (масс.): галлий Гл-0	индий Ин-0	олово ОВ4-000	серебро Ср. 999,9	медь
ГМ	34	—	—	—	66
ГОСМ	31	—	15	3	51
ГОИМ	23,45	7 17	4.38	—	65
ГИСМ	25,16	8 16	—	0,65	66

Порошок меди также состоит из частиц сферической формы диаметром менее 40 мкм. Готовые пасты имеют консистенцию густой сметаны. Прочность клеевых соединений при равномерном отрыве составляет 10—38 МПа, прочность при срезе — 20—40 МПа. Прочность увеличивают с повышением температуры отверждения паст. Лучшие прочностные характеристики удается получить при использовании пасты ГОИМ. Самая высокая прочность клеевых соединений на этой пасте достигается после термообработки соединений при 200 °C в течение 12—2 ч (разрушающее напряжение

при равномерном отрыве составляет 42 МПа, а при срезе — 40 МПа). Увеличение продолжительности термообработки свыше 24 ч не приводит к повышению прочности соединений.

Прочность соединений на галлиевой пасте ГИСМ при срезе составляет 40 МПа, что значительно превышает прочность соединений на пасте ГМ (20 МПа).

Пасты ГОИМ и ГИСМ характеризуются лучшими технологическими свойствами по сравнению с пастой ГМ и обладают лучшей смачивающей способностью.

Галлиевые клеи широко применяются для склеивания выводов диодов и транзисторов на контактах монтажных схем, для соединения деталей датчиков вибрации, для монтажа радиодеталей на печатных платах и т. д.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Голынко-Вольфсон С. Л.* и др. Химические основы технологии и применения фосфатных связок и покрытий. Л., «Химия», 1968. 189 с.
2. *Копейкин В. А., Петрова А. П., Рашкован И. Л.* Материалы на основе металлофосфатов. М., «Химия», 1976. 196 с.
3. *Сычев М. М.* Неорганические клеи. Л., «Химия», 1974. 160 с.
4. *Судакас Л. Г.* В кн.: Применение неорганических адгезивов и вяжущих в технике. Л., ЛТИ им. Ленсовета, 1975, с. 9—10.
5. *Судакас Л. Г., Синичкина Л. М.*, Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1971, т. 7, № 3, с. 537—538.
6. *Богоявленская Г. А., Крылов О. С., Сычев М. М.* См. ссылку 4, с. 7—8.
7. *Обуховская О. Ф., Хенкина Х. Г.* В кн.: Клеи и клеевые соединения. М., МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1967, с. 72—76.
8. *Медведева И. Н., Крылов О. С., Сычев М. И.* См. ссылку 4, с. 12—13.
9. *Амиров Р. А.* Разработка и исследование композиций фосфатного твердения на основе двуокиси циркония и металлических порошков. Канд. дис. Уральский политехнический институт им. С. М. Кирова, Свердловск, 1973.
10. *Rechter H. L., Harada I.*, Adhes. Age, 1965, v. 8, № 3, p. 27—31.
11. *Дьяченко Л. А., Силина М. В., Москвитин Н. И.* В кн.: Клеи и соединения на их основе. Ч. 2, М., МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1970, с. 121—125.
12. *Румянцев П. Ф., Харитонов Н. П.* См. ссылку 4, с. 5—6.
13. *Петрова А. П., Рашкован И. Л., Лукина Н. Ф.* См. ссылку 4, с. 17—18.
14. *Петрова А. П.* В кн.: Клеи и их применение в технике. Л., ЛДНТП, 1975, с. 4—10.
15. *Румянцев П. Ф., Соколова Н. А.* В кн.: Новые клеи и технология склеивания М., МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1973, с. 51—52.
16. *Белицкий М. Е., Абзгильдин Ф. Ю., Тресвятский С. Г.*, «Порошковая металлургия», 1968, № 5 (65), с. 101—106.
17. Авт. свид. СССР 303308; Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1971, № 16, с. 90.
18. Авт. свид. СССР 284669; Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1970, № 32, с. 185.
19. *Клокова Н. П., Волчек А. В.* «Тензодатчики» (по материалам зарубежной печати). М., ОНТИ ЦАГИ, 1973, № 401, 220 с.
20. Авт. свид. СССР 1918338 (1973); Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1975, № 26, с. 62.
21. *Holland T.*, «Engineering», 1973, v. 213, № 9, p. 632—637.
22. *Wuich W.*, «Plastverarbeiter», 1975, Bd. 26, № 2, S. 93—94.
23. *Рязанов К. Б., Толманский И. С.* Радиотехнические электроизоляционные материалы. М., «Энергия», 1967. 32 с.
24. *Заманский И. М., Недопекина С. Г.* Синтетические клеи в авиационной технике. М., ОНТИ ВИАМ, 1964. 22 с.
25. *Whitney J. B.* In: Symposium on Adhesives for Structural Applications. New York — London, Interscience Publishers, 1962, p. 113—119.
26. *Shields J.*, Chartered Mech. Eng., 1971, v. 18, № 9, p. 350—358.
27. Prod. Eng., 1962, v. 33, № 18, p. 75—77.
28. Rev. Sci. Instrum. 1972, v. 43, № 10, p. 1560.
29. Mater. Eng., 1974, v. 80, № 6, p. 112.
30. Chem. Eng., 1961, v. 68, № 11, p. 54.
31. Пат. США 3429759 (1969).
32. Adhes. Age, 1961, v. 4, № 11, p. 32.
33. «Steel», 1961, v. 148, № 13, p. 163.
34. Adhes. Age, 1968, v. 11, № 12, p. 10.
35. Adhes. Age, 1968, v. 11, № 3, p. 10.
36. Aremco data, Aremco Products, Inc., № 503 (Информ. листок фирмы «Aremco Product».
37. Mater. Eng., 1975, v. 81, № 5, p. 74.
38. Проспект фирмы «Industrial Lubricants», 1974, v. 13, № 2. 19 p.
39. *Базарова Ф. Ф.* Органические и неорганические полимеры в конструкциях РЭА. М., «Советское радио», 1974. 160 с.
40. Adhes. Age, 1970, v. 13, № 3, p. 11.
41. *Mittrop F.*, «Kunststoffe», 1969, Bd. 59, № 10, S. 685—687.
42. *Houwink R., Salomon G.* Adhesion and Adhesives. Ed. II. V. 1. Amsterdam — London — New York, Elsevier Publishing Company, 1965. 548 p.
43. *Wick C. H.*, «Machinery», 1968, v. 112, № 2894, p. 843—844.
44. Авт. свид. СССР 1807540 (1972); Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1975, № 30, с. 65.
45. *Раевский Н. П., Павлова Т. Т., Смыслов И. И.* См. ссылку 7, с. 88—97.
46. *Бажанова Е. В., Смыслов И. И.*, «Машиностроитель», 1967, № 12, с. 22—23.
47. *Тихомирова О. И.* См. ссылку 15, с. 87—91.
48. *Тихомирова О. И.* В кн.: Научные проблемы соединения материалов галлиевыми пастами. М., НТО «Машпром», 1972, с. 6—10.
49. *Новосадов В. С.* Там же, с. 16—19.
50. *Смирнов Г. Н., Хлудов Е. А., Пионтек В. Е.* В кн.: Новые клеи и технология склеивания. М., МДНТП, 1976, с. 41—43.
51. *Новосадов В. С.* См. ссылку 48, с. 27—31.
52. *Сумм Б. Д., Горюнов Ю. В.* и др. См. ссылку 7, с. 93—97.
53. *Тихомирова О. И.* См. ссылку 11, с. 103—107.
54. *Маркин Г. С.* и др. См. ссылку 11, с. 108—109.
55. *Гржимальский Л. Л., Коромыслова Г. И.*, «Машиностроитель», 1967, № 12, с. 22—23.
56. *Тихомирова О. И.* и др., «Машиностроитель», 1967, № 12, с. 23—25.
57. *Пятышев В. И., Янская М. С.* См. ссылку 48, с. 32—36.

Глава 7

Токопроводящие клеи

Термостойкие токопроводящие клеи получают, вводя в термостойкие полимерные клеящие системы токопроводящие наполнители. Наполнители могут быть порошкообразными, а также ткаными — из металлической проволоки [1, 2]. В качестве порошкообразных материалов используют мелкодисперсное серебро, золото, никель, медь, графит и карбонильный никель. Часто наполнителем служат специально приготовленные серебряные порошки, которые вводят в количествах, в 2—3 раза превышающих массу полимера [3]. Удельное объемное электрическое сопротивление таких систем достигает 10^{-5} — 10^{-6} Ом·м. В тех случаях, когда не требуется высокая электропроводность и выбор наполнителя ограничивают требования низкой стоимости, в качестве наполнителей токопроводящих клеев используют карбонильный никель и графит. Удельное объемное электрическое сопротивление таких клеев находится в пределах $5 \cdot 10^{-3}$ Ом·м. Золото в качестве токопроводящего наполнителя применяют для изготовления клеев, подвергающихся в процессе работы воздействию кислот. Проводимость таких систем несколько выше, чем систем, наполненных серебром.

Обработка наполнителей токопроводящих клеев поверхностно-активными веществами, например синтетическими жирными кислотами, способствует более равномерному распределению частиц наполнителя в полимере, повышению адгезии клея и проводимости системы примерно в 10 раз по сравнению с клеями, содержащими необработанный наполнитель. Данные по влиянию обработки серебряного порошка синтетическими жирными кислотами (СЖК) на электрическое сопротивление термостойких клеящих систем приведены ниже [4]:

	Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·м		
	немодифицированный порошок серебра	порошок серебра, модифицированный СЖК	немодифицированный порошок серебра, добавка СЖК в полимер
Полиэфиркарборан-адипинат + полиизоцианат	$1 \cdot 10^{-5}$—$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$—$3 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$—$3 \cdot 10^{-5}$
Смола на основе дифенилоксида	$0{,}8 \cdot 10^{-5}$—$1{,}5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$—$3 \cdot 10^{-6}$	

Электропроводность клеев можно повысить в 5—10 раз в результате ориентации наполнителя в магнитном поле [5]. Этот способ применим в случае электропроводящих наполнителей, обладающих ферромагнитными свойствами, например порошкообразного никеля, поверхность которого покрыта серебром. При наложении магнитного поля в неотвержденной клеевой пленке образуются пучки из частиц электропроводящего наполнителя, ориентированные в направлении поля.

Весьма интересным является применение в качестве токопроводящих наполнителей для клеев тканых материалов из металлической проволоки [1]. Такие клеи имеют, как правило, лучшую проводимость, чем системы с порошкообразными наполнителями. Уменьшение размера ячейки тканых наполнителей способствует повышению проводимости.

Большое значение для обеспечения максимальной проводимости имеют технология склеивания и подготовка поверхности склеиваемых материалов. Так, повышение давления при склеивании способствует улучшению электропроводности систем, однако для некоторых, токопроводящих клеев, например пастообразных эпоксидных с порошкообразным наполнителем, повышать давление можно только до определенного предела, поскольку они сильно текут. Применение в качестве наполнителей тканых материалов из металлической проволоки позволяет повышать давление в процессе отверждения при сохранении необходимой прослойки клея в соединении.

Повышение проводимости клея достигается также при нанесении на поверхность токопроводящего наполнителя и на склеиваемую поверхности тонкого слоя золота. Ниже показано, как изменяется удельное поверхностное сопротивление латуни, применяемой в качестве склеиваемого материала, при напылении на нее тонкого слоя золота, при склеивании под давлением:

	Удельное поверхностное электрическое сопротивление $\times 10^6$ при давлении, Ом			
	без давления	0,07 МПа	0,175 МПа	0,35 МПа
Латунь	845	158	79	44,3
Латунь позолоченная	85	27,3	20,7	16,1

В табл. VII.1 приведены данные о зависимости удельного поверхностного электрического сопротивления от типа применяемого наполнителя в виде тканых сеток.

Ниже приведены примеры токопроводящих клеев.

Клей Epo-Tek H21 (фирма «Epoxy Technology», США) представляет собой двухкомпонентный эпоксидный клей, наполненный серебром [6]. Он предназначен для склеивания не подверженных коррозии поверхностей. Клей не содержит растворителя, является тиксотропным, стоек к растворителям и влаге. Он имеет достаточную жизнеспособность и отверждается при относительно низких температурах. Разрушающее напряжение при сдвиге клеевых соединений алюминия на этом клее составляет 7 МПа. Клеевые соединения способны длительно работать при 250 °С и кратковременно

при 300—400 °С. Удельное объемное электрическое сопротивление клея составляет $6 \cdot 10^{-6} - 9 \cdot 10^{-6}$ Ом·м. Клей применяется для склеивания резисторов, конденсаторов, индикаторов и прочих подобных изделий.

Таблица VII.1. **Изменение проводимости системы (без клея) в зависимости от применяемого токопроводящего наполнителя (в виде тканых сеток)**

Токопроводящий наполнитель	Удельное поверхностное электрическое сопротивление $\times 10^{-6}$, Ом			
	склеиваемый материал — позолоченная латунь		склеиваемый материал — латунь	
	без давления	0,35 МПа	без давления	0,35 МПа
Вольфрам	10 000	797,0	8 700	462,0
Вольфрам позолоченный	2 070	60,8	682,0	22,8
Серебро	1 040	85,0	164,0	7,3
Серебро позолоченное	498	15,8	174,5	7,3
Медь	1 100	168,0	760,0	28,0
Медь позолоченная	461	18,6	237,8	11,5

Клей Epo-Tek H31 (фирма «Epoxy Technology», США) представляет собой эпоксидный клей, наполненный серебром. Он отверждается при 120 °С в течение 45 мин. Разрушающее напряжение при сдвиге клеевых соединений галлиевомышьяковистых кристаллов в диодах составляет 7 МПа. Клей способен работать при температурах до 400 °С. Он предназначен для склеивания сплавов галлия в диодах [7].

Клей Epo-Tek 418-H (фирма «Epoxy Technology», США) имеет удельное объемное электрическое сопротивление $1 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-6}$ Ом·м [8]. Он выдерживает воздействие температуры 300 °С в течение 12 ч без ухудшения электропроводности и изменения физико-механических характеристик. Клей обладает высокой химической стойкостью и стойкостью к действию растворителей. Он предназначен для сборки интегральных схем и различных изделий, работающих при повышенных температурах.

Клей Epo-Tek H44 (фирма «Epoxy Technology», США) представляет собой эпоксидную систему, наполненную порошкообразным золотом [9]. Его удельное объемное сопротивление составляет $1 \cdot 10^{-6} - 3 \cdot 10^{-6}$ Ом·м. Клей представляет собой мягкую, однородную тиксотропную пасту, не содержащую растворителя. Клей предназначен для сборки интегральных схем. Клей отверждается по режиму: выдержка при 120 °С в течение 45 мин и при 150 °С в течение 15 мин. Разрушающее напряжение при равномерном отрыве клеевых соединений составляет 14 МПа. Клеевые соединения способны работать при 300—350 °С. Клей применяют для сборки гибридных схем, для термокомпрессионной сварки, а также для монтажа полупроводниковых кристаллов в гибридных схемах.

Клей Epo-Tek H80 (фирма «Epoxy Technology», США) представляет собой двухкомпонентный эпоксидный клей, наполненный золотом [10]. Он отверждается при 50 °С в течение 3 ч и может работать при 300—400 °С. Удельное объемное электрическое сопротивление клея составляет $1 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-5}$ Ом·м, разрушающее напряжение при сдвиге при комнатной температуре — 14 МПа. Клей предназначен для сборки гибридных схем.

Токопроводящий клей, отверждающийся при 120 °С в течение 10 мин или при 80 °С в течение 60 мин, разработан на основе эпоксидной композиции, наполненной серебром, фирмой «Kenics Corp.» (США) [11]. Клей можно эксплуатировать при 300—350 °С. Он используется взамен пайки во многих электронных устройствах. Его применяют также для приклеивания полупроводниковых кристаллов и выводов гибридных схем, работающих при высоких температурах.

Токопроводящий клей получен на основе эпоксидно-кремнийорганической смолы Т-111 [12]. В качестве отвердителя используют эламин, наполнителя — никелевый порошок с покрытием из серебра. Удельное объемное электрическое сопротивление клея составляет $5 \cdot 10^{-4}$ Ом·м. При склеивании этим клеем ковара с керамикой разрушающее напряжение клеевых соединений при сдвиге составляет 5—7,5 МПа.

Клей, обладающий высокой электропроводностью, получают на основе фенольной смолы и порошкообразного серебра [13]. В качестве основы клея используют разбавленный двуокисью винилциклогексена продукт, полученный пластицированием фенольной смолы на вальцах до уменьшения ее массы на 25—15%. Указанный клей имеет высокую термостойкость и сохраняет адгезионные свойства в течение длительного времени.

Клей ВК-20Т представляет собой двухкомпонентную систему на основе модифицированного полиуретана, наполненную порошкообразным серебром [14]. Жизнеспособность клея до 4 ч, отверждается он при 150—170 °С и давлении 0,03—0,15 МПа в течение 3 ч. Клеевые соединения на этом клее могут работать в интервале температур от —196 до 400 °С, выдерживая воздействие температуры 350 °С в течение 100 ч и 400 °С в течение 25 ч. Удельное объемное электрическое сопротивление клея составляет при 20 °С $1 \cdot 10^{-5} - 3 \cdot 10^{-5}$ Ом·м. Ниже приведены данные о прочности клеевых соединений стали Ст. 30ХГСА на клее ВК-20Т:

	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа	
	20 °С	400 °С
Исходные образцы	17—24	4,0—5,5
После старения при 350 °С в течение 100 ч	7—8	4,5—5,5
После старения при 400 °С в течение 25 ч	6,5—7	6,0—7,5

Клей применяется при монтаже термочувствительных полупроводниковых приборов, при получении внутренних соединений в

труднодоступных для пайки местах в производстве радиоэлектронной аппаратуры.

Клей Conductive System 72-00002 (фирма «Technical Wire Products», США) получают на основе кремнийорганического каучука, наполненного серебром [15]. Клей однокомпонентный, не содержит растворителя, отверждается без давления при комнатной температуре в течение 2 ч. Он характеризуется высокой проводимостью и эластичностью. Клей применяется для крепления токопроводящих уплотнителей, установки обогреваемых стекол и других целей.

Клей CON/RTV-Ni (фирма «Dow Corning», США) представляет собой двухкомпонентный клей-герметик, наполненный никелем [16]. Он отверждается за 24 ч при комнатной температуре после добавления катализатора. Оптимальные прочностные характеристики клеевых соединений достигаются после отверждения в течение 7 сут. Удельное объемное электрическое сопротивление клея составляет 10^{-3} Ом·м. Клеевые соединения водостойки, разрушающее напряжение при расслаивании составляет 37,5 МН/м. Клей применяется в радиоэлектронике.

Токопроводящий клей разработан на основе кремнийорганического каучука ВИКСИНТ ПК-18, наполненного молекулярным серебром. Разрушающее напряжение при сдвиге клеевых соединений при 20 °С составляет 1,5 МПа. Удельное объемное электрическое сопротивление при комнатной температуре составляет 0,02—0,03 Ом·м. Клей применяют для крепления микросхем к основаниям при изготовлении СВЧ-устройств [17, с. 76].

Неорганические токопроводящие клеи получают на основе алюмофосфатного связующего и дисилицида молибдена [18] при соотношении связующего и $MoSi_2$, равном 1 : 10. Часто в качестве связующего применяют ортофосфорную кислоту. Введение в состав клея добавок окиси алюминия (1—3%) повышает прочность клеевых соединений. Некоторые свойства клея на основе ортофосфорной кислоты и $MoSi_2$ приведены ниже:

Разрушающее напряжение при сжатии, МПа	$\frac{200\,*}{266}$
Термостойкость — число циклов до разрушения при перепаде температур 1200—20 °С при охлаждении	
в воде	7
на воздухе	20
Пористость, %	$\frac{15{,}8}{11{,}4}$
Термический коэффициент линейного расширения×10^6, 1/°С	$\frac{8{,}5}{7{,}47}$
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·м	$\frac{4{,}2\cdot10^{-2}}{1{,}37\cdot10^{-4}}$

* В числителе приведены показатели свойств после отжига на воздухе, в знаменателе — в среде азота.

Клей отверждается при 400 °С. Электропроводность клея не изменяется при нагревании до 1400 °С на воздухе и выше 1700 °С в нейтральной среде.

Клей рекомендуется для склеивания графита, молибдена и карбида кремния.

Клеи с более низкой температурой отверждения — до 100 °С получают на основе фосфатного связующего и мелкодисперсного серебра. После термообработки при 350 °С они становятся негигроскопичными. Разрушающее напряжение при сдвиге клеевых соединений нержавеющей стали на этом клее составляет 3—4,5 МПа, титановых сплавов 3—4 МПа, керамики 4—7 МПа. Удельное объемное электрическое сопротивление клеев в интервале температур 20—500 °С на воздухе составляет 10^{-4} — $6\cdot10^{-3}$ Ом·м. Максимальная температура, при которой электропроводность клеев не изменяется, составляет 510 °С [19].

Известны также фосфатные токопроводящие клеи, отверждающиеся при комнатной температуре [20]. В состав клея входят порошкообразная металлическая медь, окислы металлов и фосфатное связующее. Из окислов можно использовать CuO, Cu_2O, MgO, ZnO (обожженный при 1200 °С). В качестве связующего применяют H_3PO_4 различных концентраций и магнийфосфатное связующее. Высокой электропроводностью характеризуются клеи, содержащие в составе наполнителя не менее 40% порошкообразной меди. Их удельное объемное электрическое сопротивление составляет 10^{-4} Ом·м и не изменяется при температурах до 200 °С. Дальнейшее нагревание приводит к окислению меди и, соответственно, к потере токопроводящих свойств. Наибольшую прочность имеют клеи, в состав которых наряду с порошкообразной медью входит CuO. Они имеют хорошую адгезию к титану, бронзе, латуни. Разрушающее напряжение клеевых соединений этих металлов при равномерном отрыве составляет 15—20 МПа.

Весьма интересными свойствами обладают металлические клеи с высокой электропроводностью, которые могут эксплуатироваться в интервале температур от —196 до 800 °С.

Широко применяются в производстве радиоэлектронной аппаратуры галлиевые клеи [17, с. 77], которые используются взамен пайки. Клеевые соединения на галлиевых клеях характеризуются высокой герметичностью. Их применяют при монтаже выводов полупроводниковых приборов, при изготовлении пьезокерамических датчиков, электровакуумных приборов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Hess J. E., Jackson L. C.*, Adhes. Age, 1969, v. 12, № 11, p. 41—44.
2. *Клименская Д. А.* и др. В кн.: Современные клеи и склеивание пластмасс и металлов. Ч. 2. Л., ЛДНТП, 1971, с. 32—36.
3. *Shields J.*, J. Physics. Ser. E. J. Sci. Instrum., 1972, v. 5, № 2, p. 109—116.
4. *Казанцева К. Е., Золотова Л. П.* В кн.: Новые клеи и технология склеивания. М., МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1973, с. 97—99.

5. *Шенфиль Л. З., Яшина О. Н., Гуль В. Е.* В кн.: Клеи и соединения на их основе. Ч. 2. М., МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1970, с. 62—67; авт. свид. СССР 228147 (1964); Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1968, № 31, с. 49
6. Adhes. Age, 1970, v. 13, № 3, p. 11.
7. Adhes. Age, 1972, v. 15, № 5, p. 12.
8. «Electronic Design», 1969, v. 17, № 9, p. 27.
9. «Electronic Design», 1973, v. 21, № 8, p. 151.
10. «Electronic News», 1971, v. 16, № 843, p. 38.
11. «Electronics», 1971, v. 44, № 2, p. 126.
12. *Обуховская О. Ф.* См. ссылку 5, с. 81—84.
13. Яп. пат. 4923576 (1974). РЖХим, 1975, № 5 (II), реф. 5Т336П, с. 57.
14. *Петрова А. П.* В кн.: Клеи и их применение в технике. Л., ЛДНТП, 1975, с. 4—10.
15. Adhes. Age, 1970, v. 13, № 4, p. 10.
16. Adhes. Age, 1973, v. 16, № 2, p. 17.
17. *Базарова Ф. Ф., Колесова Л. С.* Клеи в производстве радиоэлектронной аппаратуры. М., «Энергия», 1975. 109 с.
18. *Абзгильдин Ф. Ю.* и др. В кн: Современные клеи и склеиваиие пластмасс и металлов. Ч. I. Л., ЛДНТП, 1971 с. 23—27.
19. *Биглов А. Х., Амиров Р. А., Абзгильдин Ф. Ю.* В кн.: Применение неорганкческих адгезивов и вяжущих в технике. Л., ЛТИ, 1975, с. 29—30.
20. *Федоров Н. Ф., Кожевникова Л. В., Лунина Н. М.* Там же, с. 33—34.

Глава 8

Применение термостойких клеев

ПРИМЕНЕНИЕ КЛЕЕВ В АВТОМОБИЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

В автомобильной промышленности термостойкие клеи применяют главным образом для приклеивания тормозных накладок к тормозным колодкам. Для этих целей используют модифицированные фенольные клеи [1].

Термостойкие клеи применяют также для соединения отдельных элементов двигателей внутреннего сгорания и других деталей автомобилей. Так, фирма «Dowler Division of National Company» (США) получает склеиванием отдельных деталей, отлитых под давлением из алюминиевых сплавов, крышку механизма впуска воздуха двигателя автомобиля International Havister. Для склеивания применяют эпоксидный однокомпонентный клей ЕС-2258 [2]. Этот же метод используется для изготовления головок блоков цилиндров [3].

В ФРГ изготовлен клееный впускной коллектор для двигателей внутреннего сгорания. Раньше эта деталь изготавливалась литьем в земляные формы из сплава G-AlSi6Cu4, теперь ее получают из двух частей путем склеивания пастообразным эпоксидным однокомпонентным клеем. Клей отверждают при 180 °С и давлении 0,2 МПа в течение 60 мин. Обе составные части получают литьем под давлением из этого же сплава. Общая стоимость изготовления такой отливки литьем под давлением на 18% меньше, чем литьем в земляные формы [4].

Метод склеивания применяют также при производстве впускных каналов разветвленного трубопровода двигателей грузовых автомобилей International Haroester. Для этих целей используют эпоксидный клей ЕС-1386. Масса склеенной алюминиевой конструкции примерно в 3 раза меньше, чем литой, а экономия составляет 3,5 доллара на каждый двигатель [5].

ПРИМЕНЕНИЕ КЛЕЕВ В АВИАЦИОННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

В авиационной промышленности, как известно, широко применяют клееные сотовые конструкции. При этом наряду со снижением массы упрощается технологический процесс. Так, в частности, трехслойные сотовые конструкции использованы для изготовления рулевых поверхностей самолета Конкорд. Обшивки изготовлены из

алюминиевого сплава СМ002/1, а сотовый заполнитель — из алюминиевой фольги толщиной 0,05 мм из сплава 2024. Они склеены между собой эпоксидно-новолачным клеем в виде пленки, нанесенной на легкую стеклянную ткань с редким переплетением нитей. Клей отверждается в течение 60 мин при 177 ± 5°С и давлении 0,35 МПа. Поскольку в процессе отверждения выделяется небольшое количество летучих продуктов, используется неперфорированный сотовый заполнитель, благодаря чему сведен к минимуму доступ влаги из атмосферы. Во избежание коррозии сотового заполнителя его покрывают лаком [6].

В конструкции сверхзвукового транспортного самолета авиационной компании «Boeing» (скорость полета 2800 км/ч) успешно применяют клеи, способные работать при температурах до 260 °С [7]. Сотовый заполнитель изготавливают из полиимидного стеклопластика, склеивают полиимидным клеем. Отверждение клея проводят при 150—177 °С, последующую после склеивания термообработку — при 350 °С.

Для изготовления термостойких сотовых конструкций применяют также полиимидный клей FM-34B. Этот клей отверждается при 260 °С в течение 90 мин, после склеивания не требуется термообработка. Если после отверждения все же проводится термообработка в среде азота при 398 °С в течение 1 ч, то отверждение может происходить при 177 °С [8]. Этим клеем склеивают большие конструкции, например радиолокационные трехслойные обтекатели.

В последнее время в авиационной технике находят применение композиционные материалы, склеиваемые термостойкими клеями. Так, разработан способ склеивания полос из углепластика для подкрепления металлических элементов. Это позволит снизить массу, например, самолета Конкорд на 900 кг [6].

Высокомодульные композиционные материалы, используемые для изготовления частей хвостового оперения истребителя, например в горизонтальном стабилизаторе истребителя F-14 (соединение обшивки с обшивкой и обшивки с сотовым заполнителем), могут быть склеены термостойким эпоксидно-новолачным клеем [9]. Данные о прочности таких соединений приведены в табл. VIII.1.

Изготовление силовой обшивки стабилизатора F-14 производилось в автоклаве методом прессования бороэпоксидного пластика с одновременным отверждением клея при 176 °С и давлении 0,33 МПа, что позволило исключить подгонку склеиваемых деталей.

Термостойкие клеи могут использоваться также в качестве основы уплотнительных материалов, применяющихся в современных двигателях для обеспечения минимального зазора между вращающимися деталями ротора и неподвижными узлами [10]. Так, на основе кремнийорганического клея ВК-2 разработан уплотнительный материал 18ВК-2Г, который получают при введении в клей ВК-2 мелкоизмельченного электродного графита. За счет

создания минимального зазора между движущимися частями ротора и уплотняющими устройствами корпуса компрессора двигателей обеспечивается повышение к. п. д. двигателей.

Таблица VIII.1. **Прочность клеевых соединений сотовых конструкций горизонтального стабилизатора истребителя F-14 на эпоксидно-новолачном клее**

Свойства	Материал обшивки	Температура испытания, °С	
		20	190
Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа	Эпоксидный боропластик	7,3	4,2
Разрушающее напряжение при равномерном отрыве обшивок от сотового заполнителя, МПа	То же	10,5	4,5
Прочность при отслаивании поднимающимся барабаном, МН · м/м	Эпоксидный стеклопластик	$2,7 \cdot 10^3$	—
	Титановый сплав	$3,6 \cdot 10^3$	—

Уплотнительный материал наносят в несколько слоев, каждый слой сушат при 75—90 °С в течение 30 мин — 2 ч. После этого детали подвергают термообработке при 270 °С в течение 3 ч. Применение уплотнительного материала обеспечивает надежную работу уплотняющих узлов при температурах до 350 °С в течение длительного времени.

С целью улучшения физико-механических свойств уплотнительного материала, в частности для уменьшения пористости и повышения его адгезии к металлам, в процессе отверждения материала применяют давление или пропитывают полученное покрытие различными связующими, например раствором кремнийорганической смолы К-2105.

Важной характеристикой уплотнительного материала является коэффициент трения. Материал 18ВК-2Г имеет невысокий коэффициент трения (0,12—0,18), который изменяется незначительно после 350 °С в течение 4000 ч.

ПРИМЕНЕНИЕ КЛЕЕВ В КОСМИЧЕСКОЙ ТЕХНИКЕ

В космической технике наиболее широко применяют термостойкие клеи-герметики. Так, например, клей марки RTV-40 (фирма «General Electric») применен при монтаже 28224 фотоэлектрических солнечных элементов на четырех панелях космического летательного аппарата «Маринер». Общая площадь солнечных элементов составила около 6,5 м². Клей RTV-602 на основе кремнийорганического каучука применяется для соединения стеклянных панелей с солнечными элементами. Этот клей отверждается с

образованием светлого соединения, которое не препятствует светопропусканию и теплопередаче [11].

Клеи были применены также для изготовления носовых частей второй ступени ракеты «Сатурн», в частности кремнийорганический клей-герметик PR-1938 [12]. Номенклатура склеиваемых материалов в ракете «Сатурн» весьма обширна. Самым крупным цельноклееным узлом второй ступени ракеты является герметизируемая эллипсоидная переборка трехслойной конструкции. Кроме того, клеи используют для приклеивания пенопластовой теплоизоляции в области «юбки» и баков с жидким водородом и кислородом. Клеи были применены в космическом корабле «Аполлон» для приклеивания каркаса командного модуля сотовой конструкции, а также для склеивания днища и боковых панелей — сегментов служебного отсека корабля. Клеевые соединения служебного отсека работают при температурах от —185 до 205 °С. Их выполняют эпоксидно-фенольными клеями в сочетании с адгезионными грунтами, представляющими сильно разбавленные растворы клея.

Эпоксидно-фенольный клей применен также для изготовления переходного отсека, соединяющего служебный отсек корабля «Аполлон» со стартовой ступенью «Сатурн IУВ» лунного модуля. Этот переходный отсек представляет собой конструкцию в виде усеченного конуса с трехслойной оболочкой, изготавливаемую из восьми основных панелей, образующих герметичный лаз — укрытие длиной 8,5 м. По экспериментальным данным, агрегат должен работать при температурах от —156 до 177 °С с кратковременным местным перегревом на отдельных участках до 260 °С.

ПРИМЕНЕНИЕ КЛЕЕВ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ ИНСТРУМЕНТОВ

В современном машиностроении все более широко применяются труднообрабатываемые высокопрочные и жаропрочные металлы и сплавы. Для этих материалов требуется специальный режущий инструмент — с повышенными твердостью и износостойкостью режущей части. Для этих целей широко используются твердые сплавы, быстрорежущие стали, а также синтетические сверхтвердые материалы, такие, как эльбор и др. [13].

Применение перечисленных материалов для изготовления режущих инструментов сопряжено с определенными трудностями. Так, при пайке твердых сплавов вследствие внутренних напряжений возникают микротрещины, и брак может достигать 10—20, а иногда и 40%. Если учесть, что количество паяного инструмента из твердых сплавов сейчас составляет 90% от всего объема применяемого твердосплавного инструмента, а потребность в нем неуклонно растет, то становится очевидным, что из-за брака государство ежегодно теряет десятки тысяч рублей.

В настоящее время в инструментальном производстве все шире начинают применяться инструменты с режущими частями из синтетических сверхтвердых материалов. Однако их внедрение сдерживается отсутствием эффективного способа крепления режущих элементов в корпусе инструмента.

Одним из путей, позволяющих решить эти задачи, является применение в инструментах клеевых соединений. Принципиальным отличием процесса склеивания от пайки и сварки является то, что температура образования соединения ниже предельной температуры его эксплуатации (с увеличением термостойкости клеев эта разница увеличивается), в то время как у паяных и сварных швов температура образования соединения примерно в два раза превышает предельно допустимую температуру его эсплуатации, что вызывает ухудшение режущих свойств инструмента. Кроме того, при склеивании упрощается и ускоряется технологический процесс изготовления инструментов.

Применение метода склеивания инструментов в сочетании с прогрессивными технологическими процессами получения предназначенных для склеивания заготовок такими, как горячее гидродинамическое выдавливание быстрорежущих сталей, спекание быстрорежущих сталей из порошков, литье по выплавляемым моделям, мундштучное прессование твердых сплавов и т. п., значительно снижает трудоемкость изготовления инструментов и расход металла на заготовки при одновременном увеличении стойкости и надежности инструмента.

Применение метода склеивания обеспечивает значительную экономию материалов за счет многократного использования корпусов инструментов, а также за счет замены цельных конструкций из быстрорежущих сталей клееными. При переводе технологии сборки инструментов с метода пайки на метод склеивания расход твердых сплавов снижается на 30—40%, при замене сварки склеиванием расход быстрорежущих сталей уменьшается на 50—60%, при замене цельных быстрорежущих инструментов клеесборными снижение расхода быстрорежущих сталей достигает 60—85% (в зависимости от конструкции соединения).

Наряду с уменьшением расхода инструментальных материалов клееный инструмент имеет и другие преимущества: отсутствие дефектов термообработки в зоне соединения корпуса инструмента с режущей частью (микротрещины в твердых сплавах; понижение твердости опорной поверхности под пластинами при пайке; наличие обезуглероженной зоны и термических поводок при сварке быстрорежущих сталей и т. д.); сохранение исходных физико-механических свойств и структуры приклеиваемых режущих элементов; гашение колебаний и т. д. Как показали испытания, стойкость инструмента увеличивается в 1,5—4 раза и значительно уменьшается шероховатость обработанной поверхности.

Уникальным свойством клеевых соединений является увеличенная в десятки раз по сравнению с механическим креплением и пайкой контактная жесткость соединения, которая обеспечивает хорошие демпфирующие свойства, что, в свою очередь, является

одной из причин, способствующих снижению шероховатости обрабатываемой режущим инструментом поверхности [14].

Опыт применения инструментов с клеевыми соединениями на ряде промышленных предприятий показывает, что для многих видов инструмента могут успешно применяться клеи, обеспечивающие разрушающее напряжение при сдвиге клеевых соединений при 20 °С 16—20 МПа и при 250 °С — 5—8 МПа. Для некоторых видов инструмента (резцы некоторых типов, пушечные, спиральные, кольцевые сверла, зенкеры и другие инструменты, оснащенные пластинками из твердого сплава) термостойкость клея 300 °С уже недостаточна, а при склеивании алмазных инструментов необходимо, чтобы клей выдерживал воздействие температуры до 700 °С.

Клеи для инструмента не должны быть хрупкими, поскольку они должны выдерживать ударные нагрузки и вибрацию в процессе механической обработки. Ударная вязкость при сдвиге должна быть в пределах 14—18 КДж/м². Кроме того, клеи должны быть стойкими к действию смазочно-охлаждающих жидкостей, иметь сопротивление прохождению электрического тока не менее 2 МОм, клеевой шов не должен препятствовать отводу тепла от рабочей части инструмента.

При склеивании инструмента находят применение клеи ТКЛ-75, ТКМ-75, Т-73, Т-30, ВК-28, ВК-20.

Клей ТКЛ-75 можно применять для изготовления протяжек, расточных резцов, абразивного и вспомогательного инструмента, работающего при температурах до 200 °С.

Клей ТКМ-75 рекомендован для склеивания протяжек, разверток, сверл, метчиков, резцов, фрез, шарошек, долбяков, калибров-пробок и калибров-скоб. Инструмент, изготовленный с применением этого клея, может работать при температурах до 250 °С. Клей ТКС-75 применяется для изготовления того же инструмента, что и клей ТКМ-75, однако он способен работать при температурах до 300 °С.

Клей Т-73 рекомендован для склеивания сверл, разверток, метчиков, протяжек, фрез, резцов и зенкеров, работающих при температурах до 300 °С. Тот же инструмент, изготовленный с применением клея Т-30, может работать при температурах до 400 °С [13].

Клей ВК-28 по сравнению с остальными инструментальными клеями имеет консистенцию более удобную для нанесения на склеиваемые поверхности и заливки в малые зазоры, хорошую адгезию к материалам, используемым при изготовлении инструмента, обеспечивает высокую прочность клеевых соединений при 250 °С [15, 16]. Жизнеспособность клея — не менее 1 месяца. Клей рекомендуется для склеивания монолитного инструмента из твердых сплавов со стальными хвостовиками, разверток, метчиков, резцов, калибров и т. д. Склеенный инструмент работает при температурах до 300 °С.

Клей ВК-20 является одним из наиболее термостойких инструментальных клеев. Инструмент, изготовленный с применением

этого клея, способен работать кратковременно при температурах до 700 °С. Клей рекомендуется для склеивания сверл, разверток, метчиков, фрез, а также инструмента, изготовленного с применением синтетических сверхтвердых материалов (эльбор, карбонадо и др.).

Для склеивания инструмента, клеевой шов в которых подвергается воздействию температур 500—600 °С, можно применять клей ВК-18М [17]. Кроме того, этот клей водостоек, так что процесс резания может сопровождаться охлаждением различными смазывающе-охлаждающими жидкостями. Использование клея ВК-18М позволяет увеличить стойкость инструмента в 1,5—4 раза.

ПРИМЕНЕНИЕ КЛЕЕВ В ПРИБОРОСТРОЕНИИ И В ПРОИЗВОДСТВЕ РАДИОЭЛЕКТРОННОЙ АППАРАТУРЫ

Для склеивания различных материалов в приборах, работающих при повышенных температурах, в том числе диэлектриков из кварца, стекла и керамики, применяют эпоксидно-кремнийорганические клеи [18]. Широкое применение нашли клеи на основе эпоксидно-кремнийорганической смолы Т-111 с различными отвердителями. Ресурс работы таких клеев зависит от типа отвердителя. Наиболее термостойким является клей, в состав которого в качестве отвердителя входит низкомолекулярный полиамид Л-20, а в качестве наполнителя — порошок алюминия: после работы при 250 °С в течение 750 ч потери массы составляют около 30%.

При изготовлении электровакуумных приборов успешно применяют клей К-400, который может работать при 320 °С [19]. Клеевые соединения выдерживают вакуум в течение 30 месяцев. Для тех же целей можно использовать герметик Виксинт У-2-28 в сочетании с подслоем П-11. Такие приборы могут работать при 250 °С, остаточное давление в них не изменяется в течение 1 года.

Эпоксидно-кремнийорганические клеи нашли также применение при изготовлении различных деталей малогабаритных электрических машин, работающих при 250 °С под действием вибрационных и ударных нагрузок [20].

С помощью клея К-300-61 соединены постоянные магниты с валом в роторах электродвигателей. Испытания макетов, имитирующих работу таких электродвигателей, показали, что они выдерживают воздействие вибрации в интервале частот от 10 до 1000 Гц с ускорением до 7,5 g, удары при ускорении 35 g и продолжительности импульсов 1—80 мс, циклическое изменение температуры от —60 до 180 °С.

Клей К-300-61 применяется также для соединения пакетов магнитопроводов с валом ротора и фирменных планок с корпусом.

Клей К-400 применяется для тех же целей, что и клей К-300-61, но может работать при более высоких температурах [20].

Клей К-300-61 был применен для герметизации колец в задвижках, в которых обычно латунные кольца в корпусе и дисках

крепят методом развальцовки [21]. Метод развальцовки, как известно, не обеспечивает надежного и герметичного крепления колец — они часто выпадают из седел арматуры в процессе эксплуатации. Технология склеивания заключается в следующем: на обработанные в соответствии с принятой технологией поверхности канавок в корпусе и дисках шпателем наносят слой клея толщиной 0,2—0,3 мм, после чего устанавливают кольца в паз корпуса (диска) и развальцовывают их на станке.

Клеевой способ крепления колец позволяет перейти к единой, унифицированной технологии посадки уплотнительных колец независимо от того, из какого материала они сделаны. При сборке узла затвора уплотнительные кольца легко устанавливаются за счет податливого, еще не отвержденного слоя клея. При отверждении клеевого шва сопрягаемые детали оказываются зафиксированными и отпадает необходимость дополнительной подгонки. Следовательно, трудоемкость сборки значительно снижается, что важно при массовом серийном производстве арматуры. Кроме того, появляется также возможность заменить мягкую латунь любым менее дефицитным и более износостойким металлом и тем самым повысить срок службы арматуры.

Загерметизированные клеем кольца в затворах задвижек выдерживают давление пара 0,8—1,0 МПа и температуру 150—170 °С.

Клеи применяют для крепления микросхем на основания в СВЧ-устройствах взамен пайки. Замена процесса пайки склеиванием позволяет упростить процесс и исключить брак, имеющий место при пайке за счет возникновения микротрещин в подложке микросхемы вследствие разницы в термических коэффициентах линейного расширения подложки, припоя и материала основания микросхемы [22]. Для этих целей применяют герметик Виксинт ПК-68 с молекулярным серебром в качестве наполнителя. Удельное поверхностное электрическое сопротивление такого клея составляет 0,02—0,03 Ом. Микросхемы из поликора и ситалла (размером соответственно 24×30 и 48×60 мм), приклеенные таким клеем, выдерживают следующие испытания:

многократное циклическое воздействие температур от —60 до 125 °С;

воздействие тропической влажности и температуры 40 ± 5 °С в течение 10 сут;

вибрацию при частоте от 5 до 5000 Гц при ускорении 40 *g*;

одиночные удары при ускорении 500 *g*: до трех ударов в различном положении;

до 4000 ударов при ускорении при 150 *g*;

перегрузку 150 *g*: по 5 мин в каждой плоскости.

Прочность клеевых соединений при сдвиге составляет 1,5—1,8 МПа.

Клеи Эластосил 1102 и Эластосил 2103 находят применение при изготовлении различных физических приборов [23]. Так, в частности, клей Эластосил 1102 применяется при изготовлении искровых камер, сцинтилляционных черенковых счетчиков. Применение клеев типа Эластосил позволяет склеивать материалы с разными термическими коэффициентами линейного расширения и обеспечить высокое светопропускание в диапазоне спектра 210—800 ммк.

Светопропускание этих клеев в ультрафиолетовой и видимой части спектра весьма высоко (90—98%).

Кремнийорганические клеи-герметики применяют за рубежом в электронной технике и электропромышленности для склеивания керамики между собой, с металлами и стеклами [24, с. 52], а также для герметизации аппаратуры. Фирма «Imperial Chemical Ind.» (ICI) применяет клей на основе кремнийорганической смолы R-215, отверждающийся при комнатной температуре и сохраняющий хорошую гибкость, для склейки микалент на подложки из стеклянной ткани, используемых для изоляции катушек электродвигателей. Соединения работают при температурах 180 °С и выше.

При изготовлении электровакуумных приборов нашел применение алюмофосфатный клей [25]. Он применяется в приемно-усилительных лампах для крепления витков рамочных сеток, в газоразрядных приборах — для крепления деталей узла поджига, в СВЧ-устройствах — для крепления деталей и подогревателей катода. Во всех случаях клей обеспечивает надежное крепление деталей, при этом герметичность и другие параметры приборов не изменяются при работе в течение 1000 ч и более. Интервал рабочих температур клея при использовании его в вакуумных приборах — от —60 до 1400 °С. В присутствии клея катод активируется в обычных режимах и работает нормально.

Алюмофосфатный клей применяется также для склеивания внутренних деталей в электровакуумных приборах [26]. Его используют для крепления проволоки различного диаметра к металлам и диэлектрикам, для склеивания металлических пластин (из молибдена, вольфрама, тантала) с диэлектриками и пр. Окончательная термообработка склеенных узлов в этом случае, как правило, производится в вакууме. Кроме того, склеенные узлы после такой термообработки дополнительно прогревают в вакууме при 700—1000 °С с целью удаления газообразных продуктов и паров воды. После такой обработки алюмофосфатный клей обеспечивает надежное крепление деталей в приборах, в которых длительное время сохраняется вакуум $0{,}13 \cdot 10^{-6}$—$0{,}13 \cdot 10^{-8}$ кПа.

Алюмофосфатный клей используют также и для закрепления изоляции нихромовых спиралей, применяемых в качестве нагревателей. Клей наносят в несколько слоев общей толщиной 3—5 мм и отверждают его при 300 °С в течение 10—25 ч [26].

Алюмохромофосфатный клей ВК-21 К применяется для приклеивания износостойких контактных наконечников из монокристаллов корунда или корундовой керамики с измерительными пьезоэлементами преобразователей акустических импедансных дефекто-

скопов [27]. Замену изношенного контактного наконечника преобразователя новым осуществляют, помещая клеевое соединение в воду при комнатной температуре на 30—40 мин, и после размягчения клея разъединяют детали.

При изготовлении электровакуумных приборов применяют галлиевые пасты, которые позволяют получить герметичные швы при соединении однородных и разнородных (керамика + медь, керамика + никель, бериллий + ковар) материалов. Клеевые соединения сохраняют прочность, электропроводность и другие свойства при температурах от —160 до 800—900 °С [28]. Достижению высокой прочности и герметичности соединений способствует введение в состав паст порошков тугоплавких металлов с частицами шарообразной формы диаметром не более 30—40 мкм, использование при отверждении ультразвука и давления 0,02—0,05 МПа.

Медногаллиевые и серебряногаллиевые пасты используют для крепления эмиттеров, проводников, подводящих напряжение, экранов, алундированных проводников с диаметром 0,2 мм к модулятору для управления электронными лучами в специальных многолучевых трубках.

Медногаллиевые клеевые композиции применяются для изготовления окон, проницаемых для рентгеновского излучения.

Изготовление вибропрочных вакуумплотных керамических оболочек с дисковыми вводами осуществляют с помощью интерметаллических серебряногаллиевых клеевых паст при температуре 500 °С. Применение такой пасты, содержащей 30,2% галлия, 13,8% индия, 6% олова и 50% серебра, позволило решить проблему устранения микротечей, возникающих в процессе окончательной сборки — пайки электровакуумных приборов, когда необходим нагрев до 600—700 °С. Микротечи легко устраняются при помощи пасты [29].

Клеи широко применяются в производстве радиоэлектронной аппаратуры. Применение клеев позволяет снизить трудоемкость монтажно-сборочных работ, создает благоприятные условия для механизации и автоматизации работ, позволяет решить задачи по микроминиатюризации и использовать в конструкциях новые перспективные материалы, такие, как ферриты, стеклопластики, ситаллы, тугоплавкие и редкие металлы, без которых немыслим прогресс современной радиоэлектроники [30, с. 5].

В производстве радиоэлектронной аппаратуры широко применяют токопроводящие клеи для приклеивания навесных компонентов в гибридных схемах, полупроводниковых кристаллов и выводов гибридных схем, для сборки интегральных схем и других целей. Для изготовления соединений в микроэлектронных схемах и конструирования микроминиатюрных схем применяют галлиевые пасты [31].

Металлический клей мекладин можно использовать при изготовлении пьезоэлектрических обойм возбуждения акустического

преобразователя с упругой оболочкой для склеивания пьезокерамики [32]. Применение клея позволяет обеспечить жесткий контакт, электропроводность соединения и способность выдерживать знакопеременные вибрации с амплитудой до десятков микрон в ультразвуковом диапазоне частот.

Клей мекладин можно применять также в высокотемпературных штепсельных разъемах [33], при этом удается получить механически прочное электропроводное соединение токопроводов (кабелей) с гнездами и штырями. При использовании клея отпадает необходимость в сильном нагревании соединяемых поверхностей, требуемом при обычной пайке твердыми припоями. Отверждение клея проводят при 100—120 °С в течение 18—20 ч. Прочность клеевых соединений на клее мекладин, состоящем из 34% галлия и 66% медного порошка, при равномерном отрыве составляет 30—50 МПа при 700 °С.

Для создания металлизованных переходов в диэлектриках при изготовлении плат связей используют галлиевые пасты [34]. По этому способу сильно- и слаботочные шины размещают на двух сторонах диэлектрической платы, имеющей сквозные металлические переходы с одной стороны на другую, и отверстия в диэлектрической плате заполняют галлиевой пастой. Этот способ относительно прост в технологическом исполнении и практически может применяться в любом диэлектрике, так как не требует для термообработки температуры выше 150 °С. Для создания переходов используют пасту, содержащую 64% галлия, 34% олова и 2% серебра. В эту пасту дополнительно вводят порошок меди в количестве 50% (масс.). Жизнеспособность готового клея — несколько часов. Свежеприготовленную пасту закладывают в отверстия диэлектрика и для улучшения смачиваемости поверхность пластины обрабатывают ультразвуком и проводят термообработку при 100 и 150 °С. Таким способом были изготовлены платы с двухсторонней разводкой на ситалле и фотоситалле.

Клеи применяют также при ремонте трубчатых предохранителей для склеивания металлических колпачков со стеклянными или фарфоровыми трубками [35, с. 28]. Для склеивания со стеклянными трубками применяют клей, состоящий из 20% (масс.) окиси меди, 20% наждачного порошка и 60% жидкого стекла. Наждачный порошок и окись меди засыпают в жидкое стекло и растирают до получения однородной массы. После склеивания детали высушивают в течение 2 ч при 100 °С с последующей выдержкой при 20 °С в течение 12 ч. Клеевое соединение выдерживает температуру до 400 °С. Для склеивания металлических колпачков с фарфоровыми трубками применяют клей, состоящий из равных количеств бакелитового лака и наждачного порошка. Склеивание проводят при 140—150 °С в течение 2 ч с последующим медленным охлаждением.

ПРИМЕНЕНИЕ КЛЕЕВ В ТЕНЗОМЕТРИИ

Клеи, применяемые в тензометрии, должны обладать высокими электроизоляционными показателями как при комнатной, так и при повышенной температурах, хорошей адгезией к детали и тензочувствительной решетке, достаточной прочностью и пластичностью, влагостойкостью, не вызывать коррозии склеиваемых материалов. Тензорезистор должен быть приклеен к исследуемой конструкции таким образом, чтобы без искажения передать деформацию поверхности к чувствительной решетке тензорезистора [36]. Для приклеивания тензорезисторов применяют различные клеи как на основе органических, так и неорганических полимеров.

Для высокотемпературных тензорезисторов используют кремнийорганические клеи типа SS-1 и SS-5 (фирма «Shinkon Communication Industdy Co. Ltd», Япония), МС-8, SC-20 и AS (фирма «Kyowa Electronic Instrument Co Ltd», Япония). Рабочие температуры этих клеев составляют 400—450 °С. Они отверждаются при высоких температурах, близких к максимальной рабочей температуре. После приклеивания тензорезисторов рекомендуется термообработка при температуре, на 20—50 °С превышающей рабочую.

Для приклеивания высокотемпературных тензорезисторов применяют также неорганические цементы на основе фосфатов или жаростойких окислов. Эти цементы используют для крепления безосновных тензорезисторов или тензорезисторов на временной основе.

Фосфатные цементы типа AlP-1 и Al PBX (фирма «Baldwin Lima'Hamilton Electronics», США). Brimor 529. («High Temperature Instrument», США) применяются в тензорезисторах, измеряющих статические деформации при температурах до 350 °С и динамические — до 600 °С.

При использовании неорганических цементов основными критериями пригодности их для приклеивания тензорезисторов являются электроизоляционные свойства цементов, а не их ползучесть, как у органических клеев, так как неорганические цементы обладают ничтожно малой способностью к релаксации, в то время как электроизоляционные свойства их резко ухудшаются при повышении температуры.

Для крепления тензорезисторов из фольги применяют эпоксидные клеи BR-600 и BR-610, максимальная рабочая температура которых составляет 370 °С (фирмы «Micro-Measurement Inc.», США и «Micro-Measures Europe», Франция). Эти клеи могут кратковременно работать при 400 °С и выдерживают глубокий вакуум.

Для приклеивания высокотемпературных датчиков на временной основе и безосновных используются те же фосфатные неорганические цементы марок Al PBX, Н-цемент, Brimor 529, которые используются и для приклеивания проволочных тензорезисторов. Фирмы «Dentronics Inc.» и «Micro-Measurement Inc.» используют для высокотемпературных тензорезисторов керамические цементы Denex № 2, GA-100, максимальная рабочая температура которых составляет 820—870 °С.

Для приклеивания тензорезисторов широко применяют органосиликатные клеи, в том числе клей В-58 [37]. Он способен работать при температурах от —60 до 700 °С. Удельное объемное электрическое сопротивление этих клеев после пребывания в атмосфере с относительной влажностью 98—100% в течение 300 ч составляет 10^{10}—10^{11} Ом·м. После циклического воздействия температур от —60 до 450 °С (10 циклов) клеевые соединения не разрушались. Электрическая прочность составляет 20—25 кВ/мм и незначительно снижается при повышенных температурах и влажности. Тензометры, наклеенные клеем В-58, сохраняют свою работоспособность в среде горячего масла при температурах до 275 °С. Отверждение клея проводят при температуре не ниже 250—270 °С.

Для приклеивания высокотемпературных пленочных термопар для термометрии элементов ГТД применяют фосфатные цементы [38]. Цементы рекомендуются для использования при температурах до 1200 °С, клеевые соединения выдерживают 50 циклов перепада температур от 1000 °С до комнатной.

Для приклеивания тензорезисторов применяют также алюмохромфосфатные клеи ВК-21К и ВК-21Т.

ПРИМЕНЕНИЕ КЛЕЕВ В МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

В металлургической промышленности нашли применение термостойкие фосфатные клеи для кладки огнеупорных кирпичей внутренней облицовки обжиговых печей [39]. В частности для этих целей применяют огнеупорный фосфатный клей, состоящий из 40—45% шамотного порошка, 20—25% огнеупорной глины, 33—35% алюмофосфатного связующего и 6—8% воды. Разрушающее напряжение клеевого соединения при сдвиге составляет 4,5—5,0 МПа, термостойкость равна 1650—1700 °С. Применение клея при футеровке керамических и керамзито-обжиговых печей, работающих при температуре до 1300 °С, позволило значительно повысить их эксплуатационную прочность и надежность.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Twiss S. B.* In: Handbook of Adgesive Bonding. Ed. by C. V. Cagle. New York, McGraw-Hill Book Company, 1973, p. 22-3—22-33.
2. «Machine Moderne», 1968, v. 62, № 717, p. 49.
3. *Fastnacht H.*, «Aluminium», 1969, Bd. 45, № 9, S. 541—544.
4. *Droscha H.*, «Aluminium», 1973, Bd. 49, № 10, S. 700—701.
5. *Wich Ch. H.*, «Machinery», 1968, v. 74, № 5, p. 64.
6. «Composites», 1971, v. 2, № 4, p. 242—245.
7. *West P.*, Prod. Eng., 1967, v. 38, № 7, p. 121—123.
8. *Kantner R.*, *Litvak S.*, Adhes. Age, 1969, v. 12, № 11, p. 24—32.
9. *Dastin S.J.*, *Lubin G.*, Adhes. Age, 1971, v. 14, № 6, p. 28—32.
10. *Иванова З. Г.* В кн.: Клеи и клеевые соединения, М., МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1967, с. 42—47.

11. Adhes. Age, 1966, v. 9, № 1, p. 21.
12. *Robertson A. C., Brown E. L.*, Adhes. Age, 1968, v. 11, № 12, p. 26—31.
13. *Петрова А. П., Коротков Ю. В.* Основные технологические и организационные рекомендации по применению клеев для склеивания инструментов. М., ВИМИ, 1975. 76 с.
14. *Довиденас В. И.*, «Изобретатель и рационализатор», 1973, № 2, с. 14—16.
15. *Петрова А. П.* Информ. лист № 75—0084, ВИМИ, 1975.
16. *Петрова А. П., Рогов Н. С., Мехницкий А. В.*, «Вестник машиностроения», 1975, № 6, с. 72—73.
17. *Петрова А. П., Лурье М. Г., Шелковникова М. В.*, «Вестник машиностроения», 1976, № 11, с. 71—72.
18. *Обуховская О. Ф.* В кн.: Клеи и соединения на их основе. Ч. 2. М., МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1970, с. 81—84.
19. *Южин А. И.* и др. Там же, с. 85—87.
20. *Янко Д. И., Васильева И. А.* В кн.: Современные клеи и склеивание пластмасс и металлов. Ч. 2. Л., ЛДНТП, 1971, с. 40—44.
21. *Всесвятская Л. М., Зеликман Л. Б., Богданов О. П.*, «Химическое и нефтяное машиностроение», 1974, № 2, с. 42.
22. *Лукьянова Э. Е., Оганезов Р. Х.*, «Обмен опытом в радиопромышленности», 1973, № 7, с. 17.
23. *Северный В. В.* и др., «Приборы и техника эксперимента», 1972, № 3, с. 176—179.
24. Электроизоляционные материалы зарубежных фирм. М., «Информстандарт-электро», 1968, вып. 6, с. 68.
25. *Обуховская О. Ф., Хенкина Х. Г.* См. ссылку 30, с. 72—76.
26. *Обуховская О. Ф.*, «Машиностроитель», 1967, № 12, с. 19—20.
27. *Ланге Ю. В.* и др., «Дефектоскопия», 1976, № 1, с. 141.
28. *Андреева Л. И.* и др. В кн.: Научные проблемы соединения материалов галлиевыми пастами. М., НТО «Машпром», 1972, с. 66—69.
29. *Гржимальский Л. Л.* и др. Там же, с. 59—62.
30. *Базарова Ф. Ф., Колесова Л. С.* Клеи в производстве радиоэлектронной аппаратуры. М., «Энергия», 1975. 112 с.
31. *Goodykoonts I. R.* e. a. In: Advances in Electronic Circuit Packaging. V. 3. N. Y., Plenum Press, 1964, p. 295—319.
32. *Бажанова Е. В., Некрасов К. В.* См. ссылку 38, с. 110—111.
33. *Осипович Л. А.* См. ссылку 30, с. 98—99.
34. *Белянова И. М.* и др. См. ссылку 28, с. 63—65.
35. *Рязанов К. Б., Толманский И. С.* Радиотехнические электроизоляционные материалы. М., «Энергия», 1967. 32 с.
36. *Клокова Н. П., Волчек А. В.* «Тензодатчики», М., ОНТИ ЦАГИ, 1973, № 401. 220 с.
37. *Нехендзи Е. Ю., Харитонов Н. П.* Тензометры сопротивления для измерения статических деформаций при повышенных температурах. Л., ЛДНТП, 1962, 60 с.
38. *Ведь В. Е.* и др. В кн.: Применение неорганических адгезивов и вяжущих в технике. Л., ЛТИ им. Ленсовета, 1975, с. 32.
39. «Бюллетень технико-экономической информации», 1975, № 9, с. 25.

УКАЗАТЕЛЬ МАРОК КЛЕЕВ

АЛЕФТИНА ПЕТРОВНА ПЕТРОВА

ТЕРМОСТОЙКИЕ КЛЕИ

Редактор *Медникова Г. М.*
Технический реднктор *Снитина В. М.*
Художник *Дударев Б. Г.*
Художестеенный редактор *Носов Н. В.*
Корректоры *Иванова Н. А., Хрипунова М. С.*

ИБ № 218

Т-10928. Сдано в наб. 15/II 1977 г. Подписаио к печ. 23/V 1977 г. Формат бумаги 60×90[1]/16. Бумага тип. № 2. Усл. печ. л. 12,5. Уч.-изд. л. 13,45. Тираж 12 400 экз. Заказ 496. Изд. № 1114.
Цена 95 к.

Издательство «Химия», 107076, Москва, Стромынка, 13.

Ордена Трудового Красного Знамени Ленинградская типография № 2
имени Евгении Соколовой Союзполиграфпрома
при Государственном комитете Совета Министров СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли,
198052, Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29.